

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи



(подпись)

КАПУСТИН ВАЛЕНТИН ВАЛЕРЬЕВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИСПАРЁННОЙ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ С
УГЛЕРОДОМ ВО ФРОНТЕ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В КИСЛОРОДЕ

Специальность 01.04.14. – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук
профессор Пашкевич Д.С.

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Образование плавиковой кислоты в качестве побочного продукта в различных технологических процессах.....	13
1.2 Свойства и промышленное применение фторида водорода.....	14
1.3 Свойства плавиковой кислоты и способы получения из неё фторида водорода.....	15
1.4 Характеристика запасов плавикового шпата, природного сырья для производства фторида водорода.....	17
1.5 Реакция получения водяного газа и способы её промышленной реализации.....	21
1.6 Термическая стабильность фторидов углерода и газообразные продукты их разложения.....	29
1.7 Выводы по литературному обзору.....	30
ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	32
2.1 Определение температурного диапазона процесса.....	32
2.1.1 Расчет изменения энергии Гиббса для целевой реакции.....	32
2.1.2 Расчет степени диссоциации некоторых веществ, существующих в системе элементов С-Н-Ф-О.....	34
2.2 Расчеты изменения энергии Гиббса для гипотетических реакций образования CF_4 и COF_2 с участием фторида водорода.....	36
2.3 Определение равновесного состава продуктов реакции в системе элементов С-Н-Ф-О.....	37
2.4 Определение равновесного состава продуктов реакции с использованием СПР.....	38
2.4.1 Выборка термостабильных веществ.....	38
2.4.2 Математическая модель.....	39

2.5	Описание программного комплекса «АСТРА.4» для расчёта термодинамически равновесного состава веществ	40
2.6	Алгоритм расчета термодинамически равновесного состава веществ	41
2.7	Результаты расчетов	44
2.8	Выводы по результатам термодинамических расчетов	49
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ		51
3.1	Схема лабораторной установки	52
3.2	Методика проведения опыта	54
3.3	Результаты экспериментального исследования. Стабильность фторида водорода	57
3.3.1	Результаты исследования состава исходного углеродного материала	57
3.3.2	Характеристика теплового состояния реактора в опытах	59
3.3.3	Результаты исследования состава углеродного материала, использованного в опыте	65
3.3.4	Результаты исследования состава конденсированных кремнийсодержащих продуктов процесса	68
3.3.5	Характеристика состава жидких продуктов процесса	70
3.3.6	Характеристика состава газообразных продуктов процесса	71
3.4	Результаты экспериментального исследования. Конверсия водяного пара	74
3.4.1	Конверсия водяного пара в зависимости от массового расхода испаренного водного раствора фторида водорода	74
3.4.2	Конверсия водяного пара в зависимости от времени его пребывания в высокотемпературной области	81
3.5	Выводы по результатам экспериментального исследования	84
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ ПРЕДЛОЖЕННЫМ МЕТОДОМ		86
4.1	Углеродный материал, рекомендуемый для промышленного применения	86

4.2	Схема реактора для опытно-промышленной установки получения фторида водорода из плавиковой кислоты предложенным методом	96
4.3	Рекомендации по схеме опытно-промышленной установки для реализации промышленной технологии по переработке водных растворов фторида водорода с целью увеличения его концентрации	103
4.3.1	Узел подготовки и подачи компонентов	103
4.3.2	Реакторный узел	106
4.3.3	Узел отделения твёрдой фазы конденсацией и фильтрованием потока	107
4.3.4	Узел конденсации фторида водорода, воды и тетрафторида кремния	108
4.3.5	Узел адсорбции фторида водорода фторидом натрия	109
4.3.6	Узел получения безводного фторида водорода ректификацией	109
4.3.7	Узел сжигания монооксида углерода и водород	110
4.3.8	Расходные коэффициенты по основному сырью и рекуперация тепла при переработке водного раствора фтористого водорода	111
4.4	Рекомендации по нагреву исходных компонентов продуктами сжигания смеси оксида углерода и водорода	113
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	122
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Безводный фтористый водород (БФВ) широко применяется в современной промышленности химии фтора в качестве фторирующего агента [1]. Фтористый водород используют при производстве фторидов урана [2], озонобезопасных фреонов, электронных газов, фторорганических веществ, криолита и т.д. [3]. Содержание воды в БФВ не должно превышать 0,06%.

Водный раствор фтористого водорода или плавиковая кислота является побочным продуктом производства при получении тантала, ниобия, кварцевого концентрата и гексафторида урана (ГФУ) по технологии «Орано» [4-7].

Плавиковая кислота с содержанием фтористого водорода около 40% представляет собой азеотропный раствор, получить из него фтористый водород ректификацией невозможно.

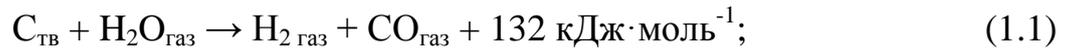
В работе [8] описан метод получения фтористого водорода из плавиковой кислоты её обезвоживанием серной кислотой. Недостатками этого метода являются обращение в процессе коррозионно-активной фторсульфоновой кислоты [9] и большое количество побочных продуктов процесса.

В работе [10] описан метод получения фтористого водорода из плавиковой кислоты с использованием фтористого натрия. Недостатками этого метода являются большое количество стадий при получении фтористого водорода, а также высокие температуры процесса в коррозионно-активной среде.

Широкого распространения перечисленные методы не получили и на данный момент промышленные способы получения фтористого водорода из его водного раствора с концентрацией фторида водорода менее 40 % не известны.

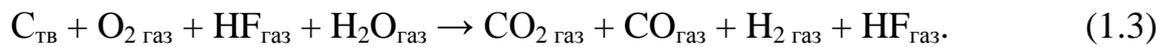
Таким образом, разработка метода получения фтористого водорода из плавиковой кислоты представляет собой актуальную задачу.

Высокотемпературное взаимодействие углерода и воды – реакция получения водяного газа (РПВГ) хорошо изучено в теории и практике газификации твердых топлив. РПВГ реализуют, подавая в слой углерода последовательно или параллельно с водяным паром кислород при температуре больше 1000 К:



Также известно, что фтористый водород HF является одним из наиболее термостабильных веществ – степень его термической диссоциации при температуре 2500 К составляет $19,7 \cdot 10^{-4}$.

Поэтому было предложено исследовать способ получения фтористого водорода из плавиковой кислоты при контакте углерода и испарённой плавиковой во фронте горения углерода в кислороде предполагая, что водяной пар будет взаимодействовать с углеродом по уравнению (1.1), а фторид водорода останется стабильным химически и термически в этих условиях:



На данный момент, остается открытым вопрос и стабильности фтористого водорода в условиях РПВГ и возможности образования различных фторсодержащих соединений, например, тетрафторида углерода и дифторид-оксида углерода, обладающих высокой термостабильностью (степень диссоциации при 2500 К $4,62 \cdot 10^{-2}$ и $5,40 \cdot 10^{-1}$ соответственно).

Ранее в работе [11] были проведены расчеты логарифмов констант равновесия для реакций образования фторпроизводных метана. Было показано, что значения десятичных логарифмов констант равновесия для данных реакций малы и находятся в диапазоне от (минус)5,54 до (минус)36,15.

Сведений об экспериментальном исследовании и промышленном освоении метода получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде в литературе не обнаружено.

В настоящей работе проведен расчет составов термодинамически равновесных смесей в системе элементов C-O-H-F при условии избытка углерода, экспериментально определён состав продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения неподвижного слоя углерода в кислороде, определено характерное время конверсии водяного пара в присутствии фторида водорода, предложены схема промышленного реактора и

принципиальная технологическая схема установки для получения фторида водорода из его водных растворов, в том числе азеотропного. В ряде технологических процессов образуются водные растворы фторида водорода с содержанием последнего 40 % и 72 % [4, 5], поэтому именно такие растворы рассмотрены в работе.

Цель и задачи работы.

Целью настоящей работы является создание научных основ промышленной технологии получения фторида водорода из его водных растворов, в том числе азеотропного, при контакте испарённого водного раствора фторида водорода с углеродом во фронте горения неподвижного слоя углерода в кислороде, когда водяной пар взаимодействует с углеродом с образованием водорода и оксида углерода, а фторид водорода остаётся химически и термически стабильным.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. С помощью термодинамических расчётов определить равновесный состав веществ в системе элементов C-O-H-F, установить области изменения параметров (в первую очередь температуры и мольных соотношений элементов), при которых основным фторсодержащим веществом в системе является фторид водорода, а содержание воды в термодинамически равновесной смеси минимально.

2. Создать экспериментальную установку для исследования процесса высокотемпературного взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом, в которой разогрев стационарного слоя углерода достигается путём подачи в него кислорода.

3. Экспериментально исследовать состав продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом в диапазонах параметров, выбранных на основе результатов термодинамических расчетов.

4. Экспериментально оценить характерное время и степень конверсии водяного пара углеродом в присутствии фторида водорода.

5. Разработать принципиальную технологическую схему промышленной установки для получения фторида водорода из плавиковой кислоты предложенным методом.

Научная новизна работы.

1. Впервые по результатам расчёта термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов C-H-F-O, основанного на решении системы уравнений для констант равновесия элементарных реакций с учётом избытка углерода, показано, что в диапазоне температуры 1100-2500 К единственным фторсодержащим веществом в системе является фторид водорода, а фториды и оксифториды углерода отсутствуют.

2. Впервые экспериментально показано, что при контакте испарённой плавиковой кислоты со стационарным слоем углерода, разогреваемым до 1000-2000 К путём подачи в слой кислорода, фториды и оксифториды углерода не образуются, а фторид водорода остаётся стабильным.

3. Впервые показано, что характерное время конверсии водяного пара на 90 % при его взаимодействии с углеродом во фронте горения углерода в кислороде в присутствии фторида водорода слабо зависит от концентрации фторида водорода в исходной плавиковой кислоте и составляет величину порядка 1-3 секунд при температуре порядка 1500 К.

4. Впервые разработана принципиальная технологическая схема установки для реализации метода получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде с регенерацией тепла, выделяющегося при сжигании оксида углерода и водорода в кислороде воздуха.

Практическая значимость работы.

На основе проведённого исследования разработана принципиальная технологическая схема получения безводного фторида водорода из плавиковой кислоты, в том числе азеотропной, с регенерацией тепла, выделяющегося при сжигании водорода и оксида углерода в кислороде воздуха, которая может стать основой для создания промышленной технологии.

На основе разработанной технологической схемы выпущена технико-экономическая оценка метода получения БФВ из бифторида аммония, в котором второй стадией технологического процесса является обезвоживание 60 %-й плавиковой кислоты углеродом во фронте горения углерода в кислороде. Срок окупаемости проекта составил 5 лет при производительности 10000 тонн БФВ в год.

Методы исследования.

Для определения термодинамически равновесного состава веществ была создана собственная программная разработка, в основу которой положена система уравнений для констант равновесия элементарных реакций. Избыток углерода учитывали, задавая постоянным давление его паров при выбранной температуре. Константы равновесия элементарных реакций были получены из [12].

Верификацию созданного расчётного инструмента осуществляли следующим образом. Результаты расчета равновесного состава смеси для системы элементов С-Н-О, полученные с использованием собственной программы, сравнивали с результатами расчета, полученными автором с использованием программного комплекса «АСТРА.4» [13], с имеющимися в литературе результатами расчёта других авторов [14] и с литературными экспериментальными данными по составу продуктов газификации углерода водяным паром в изотермических условиях [15].

Для экспериментального исследования был изготовлен цилиндрический стальной реактор объёмом 23 л, диаметром 273 мм и высотой 400 мм. Испарённую плавиковую кислоту и кислород с расходом $144\text{-}214\text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$ подавали в неподвижный слой углерода с помощью погружной термостатированной форсунки.

Для определения составов газообразных, жидких и твердых продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты, кислорода и углерода использовали следующие методы: газовая хроматография, Фурье-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный и титриметрический анализы.

Личный вклад автора.

Все результаты работы получены при непосредственном участии автора, либо лично автором. Для определения термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов C-O-H-F в условиях избытка углерода автором было предложено использовать систему уравнений для констант равновесия элементарных реакций, учитывая избыток углерода путём задания постоянным давления его паров при выбранной температуре.

С использованием разработанной программы было показано, что в термодинамически равновесной смеси фторида и оксифторида углерода отсутствуют во всём исследованном диапазоне температуры (800-2500 K), а вода отсутствует при температуре выше 1300 K.

В составе группы исследователей автор принял участие в создании пилотной установки и проведении на ней экспериментов, которые позволили доказать стабильность фторида водорода в условиях проведения реакции получения водяного газа, отсутствие в продуктах процесса фторидов и оксифторидов углерода, оценить время разложения водяного пара углеродом в присутствии фторида водорода.

На основе экспериментального исследования, проведенного на пилотной установке, автором была разработана принципиальная схема опытно-промышленного производства мощностью 3000 тонн БФВ в год.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. В термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов C-H-O-F при избытке углерода, в случае если число атомов фтора не превышает число атомов водорода в диапазоне температур от 600 K до 2500 K, единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода. Фториды и оксифториды углерода, в том числе тетрафторид углерода CF_4 и дифторид-оксида углерода COF_2 , отсутствуют.

2. В составе продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода.

3. Характерное время конверсии водяного пара на 90 % при взаимодействии с углеродом при температуре порядка 1500 К в присутствии фторида водорода составляет 1-3 с. Присутствие фторида водорода слабо влияет на скорость взаимодействия водяного пара с углеродом в указанных условиях.

4. Предложена принципиальная технологическая схема получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде. Для сокращения расхода углерода и кислорода нагрев исходных компонентов (раствор фтористого водорода, углерод и кислород) осуществляют за счет тепла, полученного при сжигании водорода и оксида углерода в воздухе.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обосновывается хорошим согласованием результатов термодинамического расчёта и эксперимента, применением современных аналитических методик при исследовании состава продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом.

Апробация работы.

Результаты, полученные в рамках работы над диссертацией, представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: 7th Baltic Heat Transfer Conference (Estonia, Tallinn, 2015), 21st International Symposium on fluorine chemistry & 6th International symposium on fluorous technologies (Italy, Como, 2015), 10-я Всероссийская конференция «Химия фтора» (Россия, Томск, 2015), XV Минский международный форум по тепломассообмену (Беларусь, Минск, 2016), Научно-практическая конференция с международным участием «Неделя науки» (Россия, Санкт-Петербург, 2016, 2017), XXI Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева. Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках (Россия, Санкт-Петербург, 2017), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020» (Россия, Москва, 2020), Санкт-Петербургский Научный Совет по горению и взрыву в составе объединенного Научного Совета по проблемам

материаловедения, механики и прочности при Санкт-Петербургском Научном Центре РАН (Россия, Санкт-Петербург, 2020).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 05.608.21.0277, уникальный идентификационный номер проекта RFMEFI60819X0277).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ в том числе: 4 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендуемых ВАК РФ, 5 публикаций в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science и 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 34 иллюстраций и 32 таблицу. Список литературы состоит из 75 библиографических ссылок.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

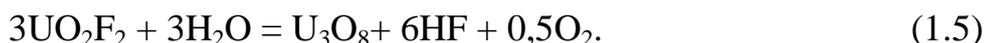
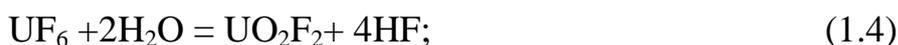
1.1 Образование плавиковой кислоты в качестве побочного продукта в различных технологических процессах

Гексафторид урана (ГФУ) UF_6 используют при изотопном обогащении урана в ядерном топливном цикле [16]. В этом процессе образуется гексафторид урана, обеднённый по изотопу 235 (ОГФУ). ОГФУ размещают в стальных контейнерах, которые хранят на открытых площадках.

В настоящее время в мире накоплено до 2 млн. тонн ОГФУ, в том числе в России до 1 млн. тонн [17, 18].

В США, Франции и России проводятся исследования по регенерации фтора из ОГФУ в виде безводного фторида водорода, который необходим при получении гексафторида природного урана.

Так, французская компания «Орано» разработала технологию переработки ОГФУ, которая реализована по лицензии на установке W-ЭХЗ на АО «ПО «Электрохимический завод». В основу этой технологии положен двустадийный гидролиз ОГФУ при температуре до 773 К [19, 20]:



Обе стадии проводят при избытке воды и получают водный раствор фторида водорода с содержанием последнего порядка 70%. Этот раствор ректифицируют и получают безводный фторид водорода и 40%-й водный раствор фторида водорода [21], который является азеотропным и не может быть разделён на индивидуальные вещества ректификацией.

В тоже время для получения гексафторида природного урана необходим безводный фторид водорода. Таким образом на основе технологии компании «Орано», внедрённой на АО «ПО «Электрохимический завод» ядерный топливный цикл замкнуть по фтору нельзя и разработка промышленных методов получения безводного фторида водорода из его водных растворов, в том числе азеотропных, является актуальной задачей.

1.2 Свойства и промышленное применение фторида водорода

Фторид водорода при нормальных условиях представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, сильно дымящую на воздухе. Смешивается с водой в любом отношении с образованием плавиковой кислоты. Основные физико-химические свойства фтористого водорода представлены в таблице 1.1 [11, 22-26].

Таблица 1.1 – Основные физико-химические свойства фторида водорода

Температура плавления, $t_{пл}$	-83,36 °С
Температура кипения, $t_{кип}$	19,51 °С
Плотность при $t=20$ °С, $\rho_{ж}$	0,987 г·см ⁻³
Плотность при $t=0$ °С, $\rho_{ж}$	1,002 г·см ⁻³
Критическое давление, $P_{крит}$	66,2 атм
Критическая температура, $T_{крит}$	188 °С
Стандартная энтальпия образования, ΔH_{298}	-64,91 ккал·моль ⁻¹
Стандартная энтропия образования, ΔS_{298}	1,68 ккал·моль ⁻¹
Теплота испарения, L	7,25 ккал·моль ⁻¹
Теплота плавления, k	46,93 кал·г ⁻¹
Энергия диссоциации, $E_{дисс}$	140 ккал·моль ⁻¹
Длина связи Н-Ф, l_{HF}	0,916834 Å

Согласно [27] безводный фтористый водород принято разделять на две марки, характеристики которых представлены в таблице 2.2.

Жидкий фторид водорода является сильно ионизирующим растворителем, в нем хорошо растворяется вода, фториды, сульфаты и нитраты *s*-элементов I группы и несколько хуже аналогичные соединения *s*-элементов II группы.

Вязкость жидкого фторида водорода снижается от 0,914 спз при температуре (минус)68,7 °С до 0,240 спз при температуре 6,25 °С.

Высокая полярность молекулы фтористого водорода и образование прочных водородных связей приводит к значительной ассоциации как газообразного, так и

жидкого или твердого HF. Кристаллы твердого HF содержат бесконечные цепи [28].

Таблица 1.2 – Марки безводного фтористого водорода

Марка БФВ	Массовая доля воды, %, не более	Применение
А	0,03	получение фторсодержащих реактивов и особо чистых веществ, некоторых органических продуктов
Б	0,06	получение хладонов, в органическом и неорганическом синтезе и для других целей

В газообразном состоянии фторид водорода состоит из смеси ассоциатов H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6 , таблица 1.3. Простые молекулы фторида водорода существуют лишь при температурах выше 90 °С.

Таблица 1.3 – Давление и средняя молярная масса насыщенного пара фторида водорода в зависимости от температуры.

$t, ^\circ C$	-39,1	-21	-10	0	5,1	8,4	12	16
P , мм. рт. ст.	56,2	144	234	364	436	491	576	661
M , Да	87,4	81,6	74,3	67,6	69,3	64,3	69,5	47,7

Фтористый водород является одним из самых термодинамически стабильных соединений фтора - энергия диссоциации составляет $565 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, поэтому термический распад фторида водорода становится заметным лишь при температуре выше 3500 К [29], см. рисунок 1.1.

1.3 Свойства плавиковой кислоты и способы получения из неё фторида водорода

Плавиковая или фтороводородная кислота это бесцветная жидкость с резким запахом, представляющая собой водный раствор фторида водорода. При содержании фтористого водорода в кислоте на уровне 35-40 об.% раствор является азеотропным [30].

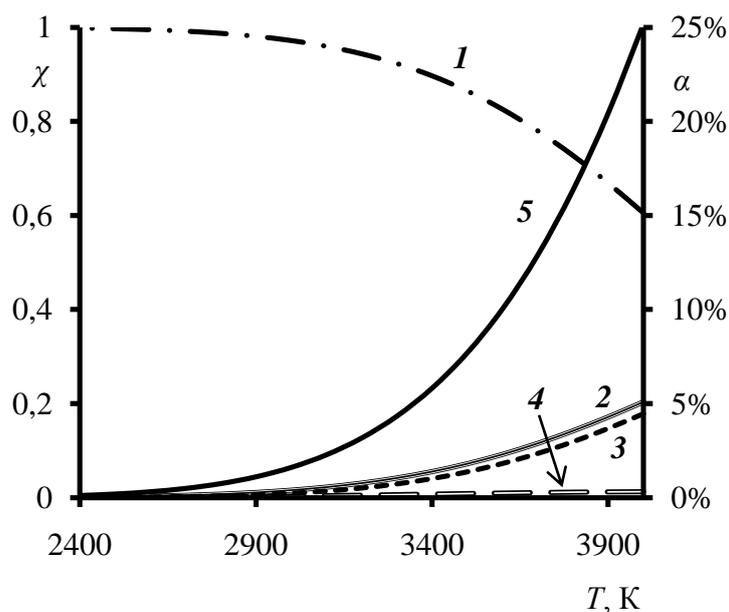


Рисунок 1.1 – Зависимость состава веществ в системе элементов H-F и степень диссоциации фторида водорода α в термодинамически равновесной смеси в зависимости от температуры: 1 – HF, 2 – F, 3 – H, 4 – H₂, 5 – α .

Плавиковая кислота реагирует со многими металлами с образованием фторидов, однако свинец, платина, золото и палладий не растворяются при взаимодействии с плавиковой кислотой.

Плавиковая кислота является крайне ядовитым соединением и в соответствии с [31] относится ко второму классу опасности, см. таблицу 1.4. Такая токсичность плавиковой кислоты и её растворимых солей предположительно объясняется способностью свободных ионов фтора связывать биологически важные ионы кальция и магния в нерастворимые соли.

Таблица 1.4 – Предельно допустимая концентрация плавиковой кислоты.

Вид	ПДК	
	максимально разовая	среднесуточная
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг·м ⁻³	0,5	0,1
ПДК в атмосферном воздухе, мг·м ⁻³	0,02	0,005

Безводный фторид водорода обычно получают из не азеотропных водных растворов ректификацией. Значения равновесного давления воды и фторида водорода над плавиковой кислотой в указанных условиях приведены в таблице 1.5 [32].

Концентрированную плавиковую кислоту $C(\text{HF}) > 65\%$ возможно разделить на фтористый водород и азеотроп его водного раствора путем одностадийной ректификации [21]. Режим работы колонны выбирают таким образом, что коэффициент орошения находился в пределах $3,5 \pm 1,5$. Температуру газообразных компонентов смеси в кубе колонны поддерживают на уровне $120 \pm 10^\circ\text{C}$. Фторид водорода извлекаемый из плавиковой кислоты данным методом соответствует ГОСТ 14022-88. Данный метод ректификации внедрён на АО «ПО «Электрохимический завод», но он не позволяет получать БФВ из азеотропного 40%-й водного раствора фторида водорода.

Таблица 1.5 – Равновесное давление паров фторида водорода над плавиковой кислотой различной концентрации при температуре (минус) 60°C и атмосферном давлении.

$C(\text{HF}), \%$	41,2	50,9	55,1	60,52	65,45	70,23
$P_{\text{HF}}, \text{Па}$	2,8	6,3	27,7	31,4	51,8	76,1

Еще одним способом разделения концентрированной плавиковой кислоты $C(\text{HF}) \approx 80\%$ является многостадийная ректификация [32]. Фторид водорода, извлеченный из плавиковой кислоты ректификацией, смешивают с серной кислотой высокой концентрации, удаляя тем самым следовые количества воды во фтористом водороде. В кубе колонны собирают плавиковую кислоту с концентрацией $C(\text{HF}) \approx 60\%$.

1.4 Характеристика запасов плавикового шпата, природного сырья для производства фторида водорода

Мировые запасы плавикового шпата оцениваются в 310 миллионов тонн [33]. Ежегодное мировое производство минерала находится на уровне 6 миллионов

тонн, который примерно в равных долях используют в металлургии и для производства фторида водорода, 40 и 60 % соответственно.

В качестве сырья для получения фторида водорода в настоящее время используют практически лишь природный плавиковый шпат или флюорит CaF_2 [34]. Основными продуктами обогащения плавиковошпатовых руд являются концентраты двух сортов: металлургического (с содержанием CaF_2 менее 97 %) и кислотного (более 97 % CaF_2), для производства фтористого водорода применяют последний [33].

Месторождения флюорита широко распространены по всему миру. Основным производителем плавиковошпатовых концентратов является Китай (см. таблицу 1.6), выпускающий 60 % от мирового объема флюорита или 3,5 миллионов тонн в год. Сырьевая база Китая представлена крупными объектами с высококачественными рудами. Из этого следует то, что рынок плавикового шпата близок к монополизации Китаем. Крупными поставщиками плавиковой шпата на мировом рынке являются Мексика, ЮАР и Монголия [33, 35, 36].

Российская сырьевая база плавикового шпата значительна, однако отечественные руды характеризуются невысоким качеством. По содержанию флюорита (в среднем 37,9 % CaF_2) они заметно беднее, чем находящиеся за рубежом (см. рисунок 1.2). Добыча ведется в очень ограниченных количествах, стоимость добычи и производства в России в 1,5–1,7 раза выше, чем в среднем по миру. Это явилось причиной закрытия практически всех рудников, а перспективы ввода в эксплуатацию новых месторождений маловероятны [33, 34, 37].

Таблица 1.6 – Запасы и производство плавикового шпата в ведущих странах

Страна	Запасы, млн т	Доля в мировых запасах, %	Производство, млн т	Доля в мировом производстве, %
Китай	42	13,5	3,5	60
Мексика	68	22	1,1	19
ЮАР	41	13	0,3	5
Монголия	22	7	0,2	3,4
Россия	14,5	4,5	0,006	0,1
Прочие	122,5	40	0,7	12,5

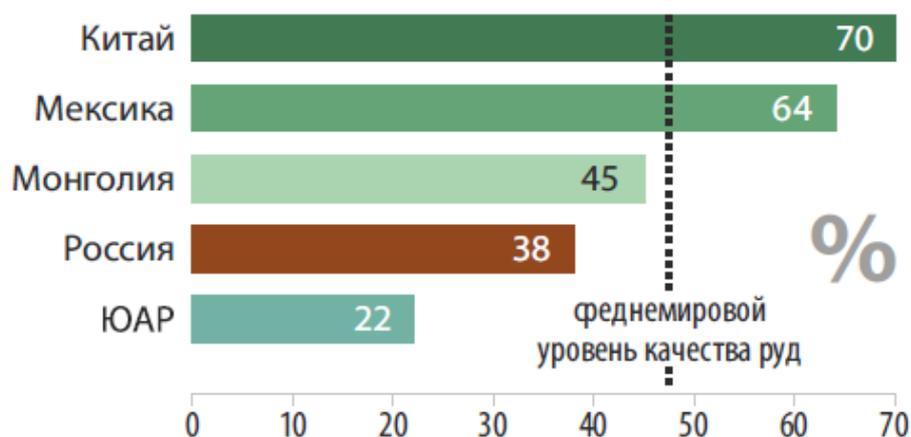


Рисунок 1.2 – Соотношение руд плавикового шпата по качеству среди основных стран-производителей

Основным рынком сбыта плавикового шпата является Китай, потребляющий больше трети всего мирового производства данной руды. На долю стран ЕС приходится пятая часть всего мирового производства плавикового шпата. Потребление плавикового шпата США оценивается в 15%. Китай – единственная страна, удовлетворяющая собственные потребности спроса [33, 34].

К настоящему времени, в нашей стране запасы необходимого для получения фторида водорода плавикового шпата истощены, и его приходится импортировать. Главным поставщиком флюорита является Монголия, обеспечивающая более 90 % импорта; незначительное количество закупается в Казахстане и Китае. В 2018 г. видимое потребление плавикового шпата в России составляло порядка 200 тыс. т, и как следует из статистики за период 2009-2018 гг., приведенной на рисунке 1.3, с 2014 года практически полностью обеспечивается за счет импортных поставок [33].

В 2017 году производство плавикового шпата в Китае, крупнейшем производителе и экспортере, сократилось на 13 % в годовом исчислении. В связи с увеличением спроса на плавиковошпатовый концентрат, начиная с середины 2017 года, происходит резкий всплеск цен на международном рынке. Так экспортная среднегодовая цена на кислотный сорт CaF_2 , необходимый для

производства фтористого водорода, в Китае в 2018 г. составила 500 долларов США за тонну (см. рисунок 1.4) [33, 35].



Рисунок 1.3 – Динамика производства и импорта концентратов плавикового шпата в 2009-2018 гг., тыс. т

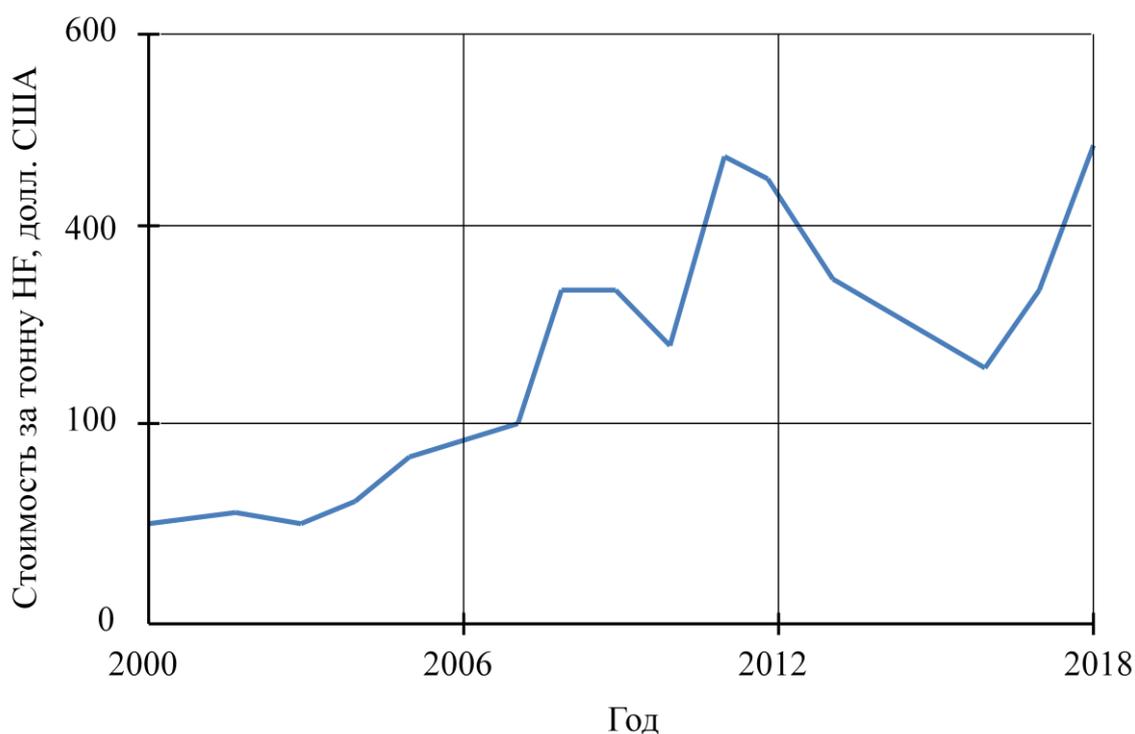


Рисунок 1.4 – Динамика экспортных среднегодовых цен на концентрат плавикового шпата кислотного сорта в Китае 2000-2018 гг., долл. США/т

Увеличение цены обусловлено тем, что нет крупномасштабной альтернативы плавиковому шпату, а также с сокращением его производства в виду выполнения Китаем условий Кигалийской поправки. По мнению консалтинговых агентств, в

ближайшие пять лет спрос на плавиковый шпат будет увеличиваться примерно на 3 % в год [36]. Увеличение спроса и недопроизводство будет и далее стимулировать рост цен.

Единственный освоенный современной промышленностью метод получения фторида водорода – сернокислотное разложение высококачественного плавикового шпата (кислотный концентрат, примесь SiO_2 не более 1,5 %) [1, 37]:

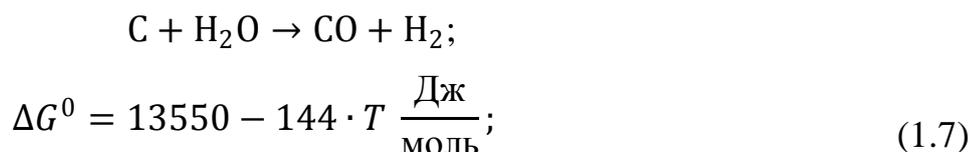


По программе 2005 года переработка кислотного сорта плавикового шпата составляла 273,8 тыс. тонн в год 100 %-го CaF_2 [38].

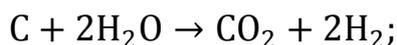
1.5 Реакция получения водяного газа и способы её промышленной реализации

Газификация твердых топлив с использованием процесса горения нашла широкое применение в промышленности. Одним из таких методов получения горючего газа из углеродного материала является реакция получения водяного газа.

Реакция получения водяного газа представляет собой реакцию водяного пара с углеродом при температуре порядка 1000 К. Такое взаимодействие может происходить по следующим двум реакциям (1.7) и (1.8) [39]:



$$\lg K = \frac{-7076,5}{T} + 7,52;$$



$$\Delta G^0 = 98970 - 110,54 \cdot T \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; \quad (1.8)$$

$$\lg K = \frac{-5166,8}{T} + 5,77.$$

Приведенные выше реакции являются эндотермическими и проходят с поглощением тепловой энергии. Для поддержания необходимой температуры в слой углерода подают кислород или воздух параллельно или последовательно с водяным паром. Расходы компонентов подбирают таким образом, чтобы высокоэкзотермическая реакция горения углерода в кислороде уравнивала тепловые потери в ходе эндотермической реакции водяного газа.

Кроме перечисленных реакций, возможно также протекание реакций, приведенных в таблице 1.7.

Таким образом в результате реакции водяного газа образуется газовая смесь, состоящая в основном из оксида углерода CO, углекислоты CO₂, водорода H₂ и водяного пара H₂O. С увеличением температуры в зоне реакции равновесие будет смещаться в сторону увеличения содержания в смеси оксида углерода, углекислоты и водорода, в тоже время концентрация водяных паров уменьшается.

Таблица 1.7 – Реакции газификации угля

Реакция	Уравнение	ΔH , кДж
Неполное окисление	$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	-123,1
Полное окисление	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-404,7
Реакция Будуара	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+159,9
Гидрогазификация	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-87,5
Конверсия оксида углерода	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-40,9
Метанирование	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-205,9
	$CO + H_2 \rightarrow 0,5CH_4 + 0,5CO_2$	-123,8
Образование вторичной воды	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	-2,9

В работе [15] описываются лабораторные исследования условий, при которых происходит наиболее полное восстановление воды при взаимодействии с нагретым углеродом.

В нагретую трубку наполненную кусочками древесного угля подавали водяной пар. Температуру определяли по плавлению эталонов изготовленных из

сплавов с повышающейся температурой плавления. Результаты таких экспериментов приведены в таблице 1.8.

По результатам экспериментов исследователи сделали вывод, что в температурном диапазоне 600-700 °С разложение воды углем идет в основном по уравнению 1.8, причем концентрация окиси углерода составляет лишь 5-10%. С повышением температуры разложение водяного пара все больше приближается к наиболее благоприятному для процесса образования синтез-газа пределу, определяемому уравнением 1.7.

В аналогичной работе исследовали влияние времени пребывания водяного пара на состав продуктов реакции. Метод исследования был схож с методом, примененным для изучения влияния температуры на этот процесс, который описан выше.

Таблица 1.8 – Зависимость конверсии воды от температуры

T, °C	Количество газа, л·мин ⁻¹	Состав полученного водяного газа, %			Количество воды %	
		H ₂	CO	CO ₂	восстановленной	не восстановленной
674	0,9	65,2	4,9	29,8	8,8	91,2
758	1,8	65,2	7,8	27,0	25,3	74,7
838	3,66	62,4	13,1	24,5	34,7	65,3
838	3,28	61,9	15,1	22,9	41,0	59,0
861	5,3	59,9	18,1	21,9	48,2	51,8
954	6,3	53,3	39,3	6,8	72,1	27,9
1010	6,15	48,8	49,7	1,5	94,0	6,0
1060	9,8	50,7	48,0	1,3	93,0	7,0
1125	11,3	50,9	48,5	0,6	99,4	0,6

Уголь или кокс помещали в вертикальную трубку из фарфора. Трубку нагревали в электрической печи и через нее пропускали перегретый водяной пар сверху вниз. Результаты таких экспериментов приведены в таблицах 1.9 – 1.11 и на рисунке 1.5.

Анализ приведённых результатов показывает, что при температуре порядка 1300 °С удаётся добиться практически полной конверсии воды за времена порядка 2-3 с.

В промышленном масштабе используют генераторы водяного газа четырёх видов:

1. Генераторы с нагревом реакционной зоны через стенки;
2. Генераторы с нагревом реакционной зоны с помощью накопления тепла в реакторе;
3. Генераторы с нагревом реакционной зоны с помощью химической реакции;
4. Генераторы с нагревом реакционной зоны физическими методами.

В первом случае тепло для поддержания реакции подают непосредственно через наружные стенки реактора с помощью их обогрева. Для более полного прогрева слоя угля через стенки в аппаратах с наружным обогревом используют вертикальные, обогреваемые снаружи реторты.

Таблица 1.9 - Зависимость конверсии воды от температуры и времени контакта с коксом.

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{сек}$	Состав смеси пара и газа, %					Конверсия воды, %
		H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
800	1,019	99,1	0,06	0,40	0,49	-	-
	0,627	99,4	0,03	0,25	0,34	-	-
	0,416	99,6	0,02	0,16	0,21	-	-
900	8,35	75,4	2,75	8,51	12,78	0,57	16,8
	2,96	89,5	0,75	4,36	5,22	0,21	5,9
	2,88	89,5	0,91	4,16	5,25	0,23	6,0
	1,47	92,9	0,61	2,78	3,60	0,14	4,0
	1,37	92,3	0,48	3,29	3,82	0,14	4,2
	0,721	95,0	0,33	2,08	2,50	0,11	2,8
	0,608	95,6	0,27	2,34	2,71	0,08	2,8
	0,500	96,2	0,24	1,62	1,88	0,08	2,0
	0,422	96,7	0,19	1,45	1,63	0,05	1,6

t, °C	τ, сек	Состав смеси пара и газа, %					Конверсия воды, %
		H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
900	0428	97,4	0,15	1,12	1,28	0,05	1,2
	0,272	98,0	0,10	0,86	1,06	-	1,0
	0,245	97,9	0,13	0,90	1,09	0,03	1,0
1000	6,98	69,8	4,38	9,19	15,80	0,84	22,6
	3,42	78,4	2,4	7,53	11,28	0,45	13,5
	2,64	81,3	1,89	6,92	9,56	0,37	11,2
	1,504	84,2	1,41	6,05	8,07	0,30	9,4
	1,025	88,7	0,91	4,48	5,71	0,19	6,4
	0,733	90,6	0,70	3,76	4,75	0,17	5,3
	0,437	93,7	0,52	2,48	3,22	0,11	3,5
1100	7,97	34,9	9,8	18,8	35,6	0,90	51,7
	1,970	67,6	4,40	9,92	17,6	0,51	21,6
	1,034	76,8	3,16	7,22	12,41	0,44	14,7
	0,493	88,6	1,73	3,25	6,30	0,16	6,9
	0,377	90,1	1,39	3,00	5,36	0,18	6,0
	0,259	92,0	1,09	2,48	4,32	0,11	4,7
1200	11,05	5,0	0,3	51,3	42,5	1,0	90,0
	4,28	17,0	0,5	44,6	37,0	0,9	69,5
	2,132	52,3	0,4	24,2	22,3	0,8	31,4
	0,866	74,8	1,92	10,18	12,80	0,31	15,2
	0,478	80,8	2,23	6,43	10,37	0,23	11,8
	0,337	83,0	2,62	8,00	8,11	0,32	9,5
1300	4,32	0,0	0,4	52,4	45,3	2,0	100,0
	2,25	2,1	0,3	51,5	44,3	1,8	96,8
	1,633	7,7	0,3	47,8	42,8	1,7	85,6
	1,245	17,4	0,3	41,9	38,8	1,6	70,9

Таблица 1.10 – Зависимость конверсии воды от времени контакта со слоем древесного угля.

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{сек}$	Состав смеси пара и газа, %					Количество разложенного водяного пара, %
		H_2O	CO_2	CO	H_2	CH_4	
1100	6,92	0,9	0,0	50,5	47,3	1,3	98,2
	5,62	0,9	0,1	50,1	48,1	1,8	98,3
	3,37	12,3	0,3	43,3	43,4	1,7	78,5
	1,773	20,8	0,4	39,6	39,0	1,2	65,4

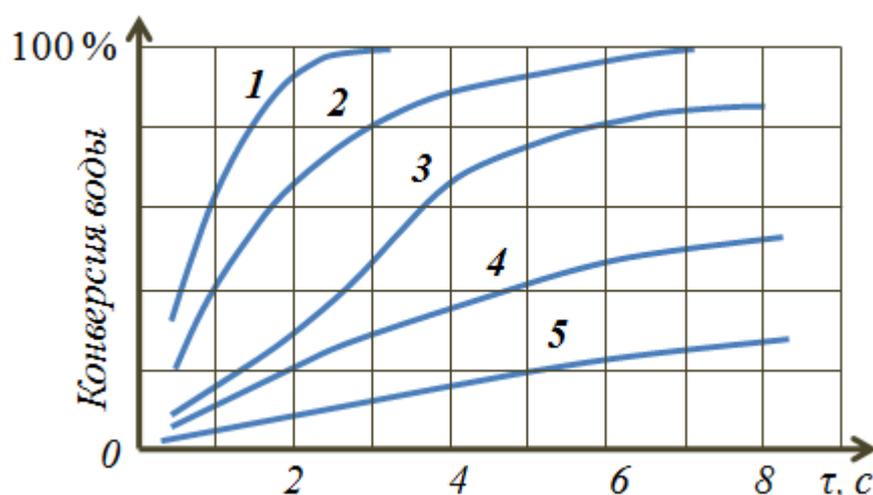


Рисунок 1.5 – Зависимость конверсии воды от температуры и времени контакта со слоем древесного угля:

1 – 1300 °C; 2 – 1200 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 1000 °C; 5 – 900 °C

Данный способ подвода тепла является малопродуктивным, так как требует большого расхода тепла на внешний обогрев. Кроме того термостойкие материалы стенок обладают низкой теплопроводностью, что затрудняет подвод теплоты и делает данный способ экономически невыгодным.

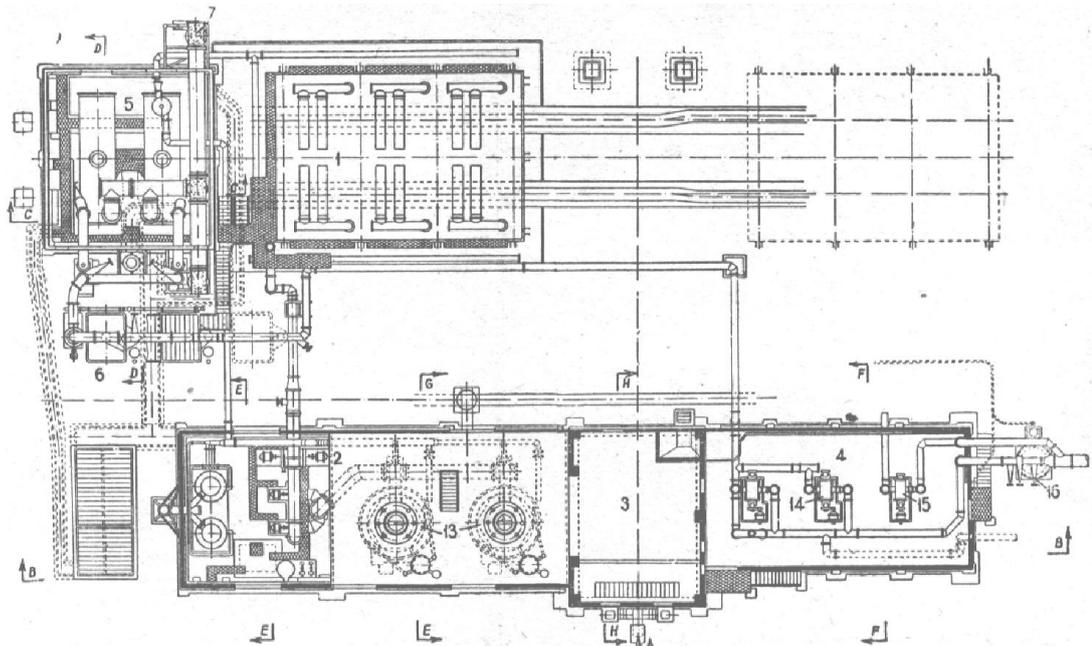
Однако с помощью внешнего обогрева можно произвольно изменять длину реакционной зоны. В то время, как при остальных способах подачи, образование и конфигурация зоны реакции зависит от концентрации водяного пара и реакционной способности топлива.

Проблема подвода необходимого для реакции тепла получила еще одно техническое решение в виде периодически сменяющегося горячего дутья воздухом и затем холодного дутья паром. Техника проведения попеременного горячего и холодного дутья основана на том, что во время горячего дутья благодаря сгоранию углерода с воздухом в раскаленной массе кокса получается некоторое накопление тепла. При последующем холодном дутье это тепло обеспечивает возможность протекания поглощающей тепло реакции восстановления водяного пара раскаленным углем.

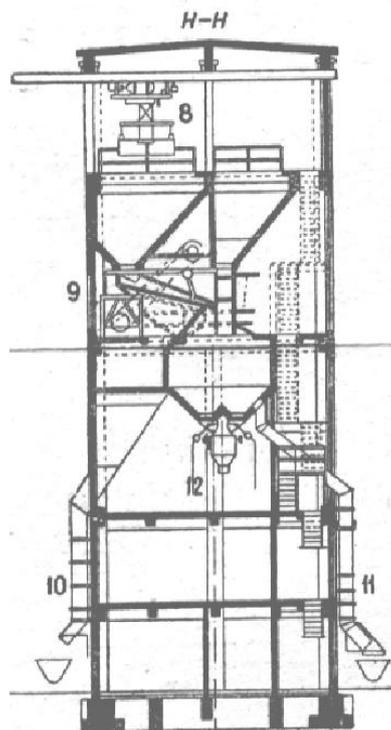
Для непрерывного подвода требуемого тепла внутрь генератора можно использовать химический или физический метод. В первом случае в качестве дутья применяют смесь кислорода и водяного пара. Получающийся при этом водяной газ отличается повышенным содержанием диоксида углерода. Это обстоятельство имеет значение при дальнейшей переработке газа, так как, например, при конверсии окиси углерода водяным паром расход пара будет больше, чем при получении нормального водяного газа, в котором соотношение водорода и кислорода соответствует соотношению этих элементов в воде.

Физические методы основаны на подаче большого избытка перегретого водяного пара или нагретого до высокой температуры циркуляционного газа.

На рисунке 1.6 показана схема установки по синтезу газа из водяного пара и углерода методом Геллера. Установка потребляла 10 тонн полукокса и обладала производительностью 25000 м³ водяного газа в сутки. Установка состояла из 8 нагревательных камер и 7 камер газификации с внутренним диаметром камер 5 метров. Регенераторы расположены непосредственно под камерами. Водяной пар и топливная пыль вдуваются в камеру газификации тангенциально, так что между раскаленными стенками камеры образуется вращающийся поток, в котором водяной пар и топливо долгое время находятся в тесном соприкосновении; при этом происходит образование водяного газа. Полученный водяной газ отводится через канал, расположенный в середине камеры; вследствие большой скорости потока вместе с газом выносятся и зола топлива в виде пыли.



a)



b)

Рисунок 1.6 – Генератор для производства водяного газа:

1 – печь для дегазации; 2- газогенераторная установка; 3 – склад кокса и углеподготовка; 4 – машинное здание; 5 – котельная; 6 – газовый холодильник; 7 – газопровод сырого газа; 8 – коксовый подъемник; 9 – сортировка кокса; 10-11 – воронки для погрузки кокса; 12 – вагон для загрузки генераторов; 13 – генератор Коллера; 14 – газовый компрессор; 15 – газовый вентилятор для очистки газа от серы; 16 – смоло- и пылеуловитель.

Камеры обогревают генераторным газом. Газ и воздух для горения обогреваются. Тепло дымовых газов используется для получения пара. Выделение пыли из водяного газа происходит сначала в циклоне; уносимое водяным газом физическое тепло утилизируется в пароперегревателе. Окончательно и полностью водяной газ освобождается от золы при промывке водой.

Так как пылевидный уголь в кругло-каменных генераторах вступает в реакцию не полностью, то газ, содержащий пыль, в дополнительной камере газификации обрабатывается кислородом и водяным паром, причем углеводороды разлагаются и переходят в СО и Н₂.

Один килограмм каменноугольной пыли (50 % жирного и 50 % кузнечного угля) дает сначала 1,53 м³ первичного газа. В состав этого газа входит так же газ сухой перегонки, выделяющийся в количестве 0,297 м³ из 1 кг угля; первичный газ выходит при температуре 1000 °С. После обработки водяным паром и кислородом (0,33 кг 97%-ного кислорода на 1 кг угольной пыли) получается 2,76 м³ конечного газа. Состав газов приведен в таблице 1.11.

Таблица 1.11– Состав полученного газа

Газ	Состав газа, %						Количество газа, м ³ ·кг ⁻¹
	СО ₂	С _n Н _m	СО	Н ₂	СН ₄	Н ₂	
Газ, полученный дегазацией	3,0	3,7	9,0	48,5	32,8	3,0	0,297
Первичный газ	11,0	0,5	21,9	54,6	6,4	5,6	1,53
Конечный газ	7,2	-	42,4	46,5	0,4	3,5	2,76

1.6 Термическая стабильность фторидов углерода и газообразные продукты их разложения

В ряде работ была исследована стабильность фторидов углерода и состав газообразных продуктов их разложения [40-45]. В частности было показано, что при температуре ниже 650 °С при взаимодействии углерода и фтора образуется как твёрдый полифторид углерода, так и газообразные перфторуглероды:



При температуре выше 1000 К при взаимодействии фтора и графита единственным продуктом является тетрафторметан:



Характерное время разложения фторидов углерода составляет величину порядка десятков-сотен секунд при температуре 650-700 °С и процесс протекает по схеме:



при этом основным продуктом разложения является тетрафторметан CF_4 .

1.7 Выводы по литературному обзору

На основе литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Смесь фторида водорода и воды с содержанием последней порядка 60 масс.% является азеотропной и её разделение на индивидуальные вещества ректификацией невозможно.

2. Промышленные методы разделения азеотропной смеси фторида водорода и воды в настоящее время отсутствуют.

3. Для замыкания ядерного топливного цикла по фтору необходимо разработать технологию получения БФВ из водных растворов фторида водорода, в том числе азеотропных.

4. Взаимодействие водяного пара H_2O и углерода $C_{\text{ТВ}}$ с образованием водорода H_2 и оксида углерода CO , именуемое реакцией получения водяного газа, протекает при температуре 1000-2000 К и широко применяется в современной

промышленности для получения водяного газа, синтез-газа и других смесей CO и H₂.

5. Фтористый водород HF является наиболее термически стабильным соединением фтора – его диссоциация практически не наблюдается при температуре ниже 3500 °К.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для подтверждения возможности реализации предлагаемого способа необходимо расчётным путём исследовать термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов С-Н-Ф-О в зависимости от температуры, т.е. оценить возможность проведения процесса по схеме (1.3).

2.1 Определение температурного диапазона процесса

2.1.1 Расчет изменения энергии Гиббса для целевой реакции

Первым этапом термодинамического исследования являлось определение условий, при которых равновесие в реакции (1.3) сдвинуто вправо. Для этого рассчитывали изменение свободной энергии Гиббса ΔG при атмосферном давлении $P_0=101325$ Па для реакции (1.3) с использованием следующих выражений:

$$\Delta G(P_0) = \Delta_r H_T^o - T \cdot \Delta_r S_T^o; \quad (2.1)$$

$$\Delta_r H_T^o = \Delta_r H_{298,15}^o + \int_{298,15}^T \Delta_r C_P(T) dT; \quad (2.2)$$

$$\Delta_r H_{298,15}^o = \sum (n_j \cdot \Delta_f H_{j,298,15}^o) - \sum (n_i \cdot \Delta_f H_{i,298,15}^o); \quad (2.3)$$

$$\Delta_r S_T^o = \Delta_r S_{298,15}^o + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r C_P(T)}{T} dT; \quad (2.4)$$

$$\Delta_r S_{298,15}^o = \sum (n_j \cdot S_{j,298,15}^o) - \sum (n_i \cdot S_{i,298,15}^o); \quad (2.5)$$

$$\Delta_r C_P(T) = \sum (n_j \cdot C_{Pj}^o(T)) - \sum (n_i \cdot C_{Pi}^o(T)). \quad (2.6)$$

где n_i, n_j – стехиометрические коэффициенты; i и j – индексы для исходных и конечных веществ соответственно; ΔG – изменение свободной энергии Гиббса,

Дж·моль⁻¹; $\Delta_r H_T^o$ – энтальпия системы, Дж·моль⁻¹; $\Delta_r S_T^o$ – энтропия системы, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура системы, К; $C_{P_i}^o(T)$ и $C_{P_j}^o(T)$ – теплоемкость исходных и конечных веществ соответственно при заданной температуре, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $\Delta_f H_i^o_{298,15}$ и $\Delta_f H_j^o_{298,15}$ – энтальпия образования исходных и конечных веществ соответственно при нормальных условиях, Дж·моль⁻¹; $S_i^o_{298,15}$ и $S_j^o_{298,15}$ – энтропия образования исходных и конечных веществ соответственно при нормальных условиях, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

Для давления отличного от атмосферного энергию Гиббса вещества рассчитывали по формуле:

$$\Delta G(P) = \Delta G(P_0) + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right); \quad (2.7)$$

где P – давление, МПа, R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Численное значение определенных интегралов теплоемкости в уравнениях (2.2) и (2.4) вычисляли методом трапеции с шагом по температуре в 100 градусов.

Для расчета использовались значения термодинамических функций индивидуальных веществ $\Delta_f H_i^o_{298,15}$, $\Delta_f H_j^o_{298,15}$, $S_i^o_{298,15}$, $S_j^o_{298,15}$, $C_{P_i}^o(T)$ и $C_{P_j}^o(T)$ приведенные в [12].

На рисунке 2.1 приведен результат расчёта изменения энергии Гиббса для процесса (1.3) в зависимости от температуры для различного давления. Из рисунка следует, что при температуре выше 950-1300 К для различных давлений термодинамически не запрещено образование оксида углерода и водорода из воды и углерода.

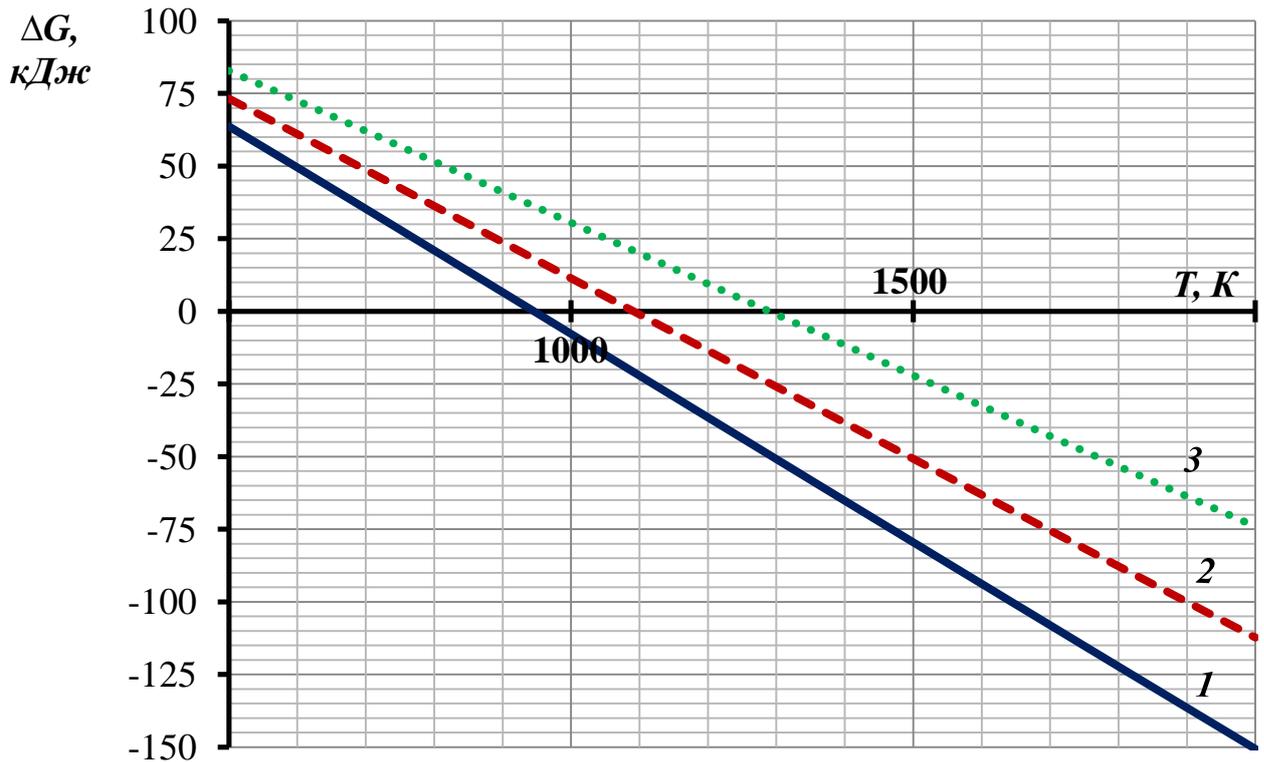
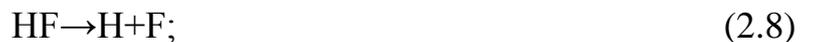


Рисунок 2.1 – Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для РПВГ:
 1 – данные для давления 0,101325 МПа; 2 – для давления 1,01325 МПа; 3 – для
 давления 10,1325 МПа.

2.1.2 Расчет степени диссоциации некоторых веществ, существующих в системе элементов С-Н-Ф-О

В дополнение к материалам литературного исследования были проведены расчеты константы равновесия и степени диссоциации для нескольких реакций, приведённых ниже:





Расчет логарифмов констант равновесия $\lg K_p$ для реакций (2.8)-(2.14) производили с использованием литературных данных [12] через логарифмы констант диссоциации исходных веществ и продуктов реакций.

Степень диссоциации α веществ может быть определена через константы равновесия соответствующей реакции диссоциации K_p . Зависимость K_p от α определяется механизма диссоциации [46]. Реакции (2.8)-(2.14) можно описать двумя механизмами:



$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}; \quad (2.15)$$



$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}; \quad (2.16)$$

Значения логарифмов констант равновесия для реакции диссоциации (2.8)-(2.14) и рассчитанные по ним степени диссоциации веществ приведены в таблице 2.1.

Из приведённых результатов следует, что водород, фторид водорода, тетрафторметан и карбонилфторид в интервале температуры 1000-2500 К практически не диссоциируют, а формальдегид и фторированный формальдегид диссоциированы практически полностью. При температуре выше 3000 К становится заметна диссоциация фтористого водорода.

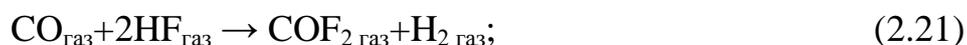
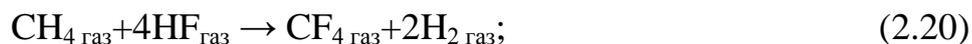
Таким образом, предложенный метод получения фтористого водорода (1.3) целесообразно реализовывать в температурном диапазоне 1000-3000 К.

Таблица 2.1 – Логарифм константы равновесия реакций $\lg K_p$ и степень диссоциации соединений α , мол. доли, в зависимости от температуры

Реакция		T, K						
		1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
HF→	$\lg K_p$	-24,24	-14,10	-8,99	-5,90	-3,83	-2,35	-1,23
H+F	α	$7,57 \cdot 10^{-13}$	$8,89 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$
H ₂ CO→	$\lg K_p$	6,24	6,34	6,37	6,38	6,38	6,37	6,36
CO+H ₂	α	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
COF ₂ →	$\lg K_p$	-22,15	-10,05	-4,01	-0,38	2,02	3,74	5,03
CO+F ₂	α	$8,38 \cdot 10^{-12}$	$9,43 \cdot 10^{-6}$	$9,94 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-1}$	$9,95 \cdot 10^{-1}$	1,00	1,00
CF ₄ →	$\lg K_p$	-19,64	-10,20	-5,49	-2,67	-0,80	0,53	1,53
CF ₃ +F	α	$1,52 \cdot 10^{-10}$	$7,98 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$3,70 \cdot 10^{-1}$	$8,79 \cdot 10^{-1}$	$9,86 \cdot 10^{-1}$
COHF→C	$\lg K_p$	7,22	7,08	6,98	6,90	6,84	6,78	6,73
O+HF	α	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
H ₂ →2H	$\lg K_p$	-17,29	-9,51	-5,58	-3,20	-1,61	-0,46	0,40
	α	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$8,75 \cdot 10^{-6}$	$8,09 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$2,82 \cdot 10^{-1}$	$6,21 \cdot 10^{-1}$
F ₂ →2F	$\lg K_p$	-2,02	0,86	2,33	3,21	3,81	4,23	4,56
	α	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$8,04 \cdot 10^{-1}$	$9,91 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$	1,00	1,00	1,00

2.2 Расчеты изменения энергии Гиббса для гипотетических реакций образования CF₄ и COF₂ с участием фторида водорода

Предположим, что при контакте фторида водорода с углеродом, его оксидами и метаном возможно протекание следующих гипотетических реакций:



Для реакций (2.17)-(2.22) были проведены расчеты изменения энергии Гиббса в заданном температурном диапазоне, характерном для рабочего режима реализации реакции водяного газа.

Таким образом, для реакций (2.17) - (2.22) были определены значения изменения энергии Гиббса для заданного температурного диапазона, которые приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Изменение свободной энергии Гиббса ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) при постоянной температуре для реакций (2.17)-(2.22).

Реакция	Температура, К			
	500	1000	1500	2000
$\text{C}_{\text{тв}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} \rightarrow \text{CF}_4_{\text{газ}} + 2\text{H}_2_{\text{газ}}$	+229	+311	+387	+529
$\text{CO}_{\text{газ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} \rightarrow \text{CF}_4_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} + \text{H}_2_{\text{газ}}$	+83	+146	+198	+351
$\text{CO}_2_{\text{газ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} \rightarrow \text{CF}_4_{\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	+116	+179	+246	+315
$\text{CH}_4_{\text{газ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} \rightarrow \text{CF}_4_{\text{газ}} + 2\text{H}_2_{\text{газ}}$	+186	+351	+523	+698
$\text{CO}_{\text{газ}} + 2\text{HF}_{\text{газ}} \rightarrow \text{COF}_2_{\text{газ}} + \text{H}_2_{\text{газ}}$	+206	+352	+505	+662
$\text{CO}_2_{\text{газ}} + 2\text{HF}_{\text{газ}} \rightarrow \text{COF}_2_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	+282	+320	+357	+378

Как видно из результатов вычислений, для всех реакций во всём диапазоне температуры изменение энергии Гиббса положительно и, следовательно, образование тетрафторида углерода CF_4 и карбонилфторида COF_2 по реакциям (2.17)-(2.22) не возможно.

2.3 Определение равновесного состава продуктов реакции в системе элементов С-Н-Ф-О.

Термодинамически равновесный состав продуктов реакции определяли двумя способами – с помощью собственной программной разработки (СПР) [47-49] и с помощью программного комплекса АСТРА.4 [13].

С помощью СПР равновесный состав определяется решением системы алгебраических уравнений. Система включает уравнения, связывающие константы химического равновесия и парциальные давления веществ в системе, а также уравнения материального баланса атомов и уравнение Дальтона.

ПК АСТРА.4 определяет термодинамически равновесный состав через поиск максимума энтропии.

Результаты расчета равновесного состава для РПВГ по собственной программе сравнивали с результатами расчета, полученными с использованием ПК АСТРА.4, а также с результатами моделирования процесс газификации угля водяным паром, приведенными в [14].

2.4 Определение равновесного состава продуктов реакции с использованием СПР

2.4.1 Выборка термостабильных веществ

Перед проведением расчетов равновесных составов была определена выборка термостабильных веществ системе элементов С-Н-F-O. В данной системе элементов могут существовать множество различных веществ, однако при температуре, которой предполагается проводить процесс, большинство из данных веществ диссоциирует с образованием более простых, но термостабильных веществ.

При указанных термодинамических характеристиках системы в подсистеме С-Н термостабильным является метан CH_4 [50], а в подсистеме С-F термостабильным является тетрафторметан CF_4 [51, 52]. Конденсированные соединения углерода и фтора разлагаются с образованием летучего тетрафторметана CF_4 при $T > 500^\circ\text{C}$ [53].

В подсистеме элементов С-F-O термостабилен только оксид-дифторид углерода [3, 54]. Вещества входящие в подсистему элементов С-Н-F диссоциируют на фтористый водород и перфторуглероды при $T > 500^\circ\text{C}$ [3].

При температуре больше 700°C происходит диссоциация веществ системы элементов С-Н-O с образованием воды, углеводородов и оксидов углерода [50, 55, 56].

На основе данных, приведенных в литературе, была составлена выборка веществ термостабильных в условиях предложенного процесса: CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , HF , CF_4 , COF_2 , O_2 и H_2O .

2.4.2 Математическая модель

Определение термодинамически равновесного состава продуктов в системе элементов С-Н-О-Ф осуществляли путем решения системы уравнений, состоящей из уравнений химического равновесия элементарных реакций, уравнений материального баланса и уравнения Дальтона, неизвестными в этой системе являлись парциальные давления компонентов смеси.

В промышленных реакторах для проведения РПВГ создается избыток углерода, находящегося в твердом состоянии. Это обстоятельство необходимо учесть при расчете равновесного состава продуктов.

Расчет равновесного состава гетерогенных систем является сложной задачей, которая в общем случае решается методом максимизации энтропии системы. Однако, если твердая фаза присутствует только в исходных веществах, но не в продуктах реакции, расчеты можно упростить, используя метод, приведенный в [57]. Указанный метод предполагает учет избытка углерода заданием постоянного парциального давления конденсированной фазы, равного давлению насыщенного пара при данной температуре. Значения равновесного давления углерода выбирали на основании данных [12].

Система уравнений химического равновесия состояла из девяти уравнений диссоциации компонентов смеси, записанных через константы равновесия K_p соответствующих химических реакций и парциальные давления компонентов смеси P , см. таблицу 2.4.

Два уравнения материального баланса основаны на равенстве массовых соотношений между элементами в исходной и конечной смесях:

$$\frac{N_O}{N_H} = \frac{(P_{CO} + 2 \cdot P_{CO_2} + P_{H_2O} + 2 \cdot P_{O_2} + P_{OH} + P_O + P_{COF_2})}{(2 \cdot P_{H_2} + 2 \cdot P_{H_2O} + 4 \cdot P_{CH_4} + P_H + P_{OH} + P_{HF})}; \quad (2.23)$$

$$\frac{N_O}{N_F} = \frac{(P_{CO} + 2 \cdot P_{CO_2} + P_{H_2O} + 2 \cdot P_{O_2} + P_{OH} + P_O + P_{COF_2})}{(2 \cdot P_{F_2} + 4 \cdot P_{CF_4} + P_{HF} + 2 \cdot P_{COF_2})}. \quad (2.24)$$

где N_O , N_H и N_F —число молей O, H, F в смеси соответственно.

Уравнение Дальтона, согласно которому сумма парциальных давлений всех компонентов равна общему давлению, замыкает систему уравнений:

$$\sum P_i = P_{\Sigma}. \quad (2.25)$$

где P_i — парциальное давление соответствующего соединения или элемента, P_{Σ} — давление в системе.

Таблица 2.4 – Элементарные реакции и константы равновесия этих реакций.

№	Химическая реакция	Константа равновесия химической реакции
1	$\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}$	$K_{P_1} = P_C \cdot P_O \cdot P_{\text{CO}}^{-1}$
2	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{O}$	$K_{P_2} = P_C \cdot P_O^2 \cdot P_{\text{CO}_2}^{-1}$
3	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}$	$K_{P_3} = P_H^2 \cdot P_O \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$
4	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$	$K_{P_4} = P_H^2 \cdot P_{\text{H}_2}^{-1}$
5	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$	$K_{P_5} = P_C \cdot P_H^4 \cdot P_{\text{CH}_4}^{-1}$
6	$\text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{F}$	$K_{P_6} = P_H \cdot P_F \cdot P_{\text{HF}}^{-1}$
7	$\text{CF}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{F}$	$K_{P_7} = P_C \cdot P_F^4 \cdot P_{\text{CF}_4}^{-1}$
8	$\text{COF}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O} + 2\text{F}$	$K_{P_8} = P_C \cdot P_O \cdot P_F^2 \cdot P_{\text{COF}_2}^{-1}$
9	$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$	$K_{P_9} = P_O^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{-1}$

Решение системы алгебраических уравнений проводилось средствами программного пакета MathCad.

2.5 Описание программного комплекса «АСТРА.4» для расчёта термодинамически равновесного состава веществ

Исследование высокоэкзотермических физико-химических процессов является основой решения ряда важных научно-технических задач.

Экспериментальные исследования в данной области, как правило, требуют продолжительного времени и значительных материальных вложений. В связи с этим широкое распространение получили математические методы моделирования физико-химических процессов, позволяющие делать выводы о поведении исследуемых систем на основе модельных приближений [13, 58].

Исследования высокотемпературных физико-химических процессов проводятся в предположении существования точек локального равновесия системы, которое дает возможность использовать при расчетах математический аппарата равновесной термодинамики [13, 58].

Одной из наиболее эффективных, зарекомендовавших себя в решение данных задач, является программный комплекс «АСТРА.4», разработанный Б.Г. Трусовым. Данный программный пакет позволяет определять равновесный состав и теплофизические свойства заданных многокомпонентных гетерогенных систем [59].

В основе работы комплекса заложен принцип максимизации энтропии системы. В общем случае рассматриваемые системы включают в себя газовую фазу, отдельные однокомпонентные конденсированные фазы и фазы, образованные растворами веществ в конденсированном состоянии [58, 59].

2.6 Алгоритм расчета термодинамически равновесного состава веществ

При создании математической модели равновесия системы используемой в ПК «АСТРА.4» были использованы следующие допущения:

– рассматриваются адиабатические системы с постоянным объемом и непроницаемыми границами. Обмен веществом с окружающей средой отсутствует;

– в системе установлено внутреннее равновесие, а также термодинамическое равновесие с окружающей средой;

– система гетерогенна, при этом хотя бы одно вещество находится в газообразном состоянии;

– состояние газовой фазы описывается уравнением Менделеева-Клапейрона. В газовой фазе могут присутствовать как нейтральные, так и заряженные частицы [60].

В состоянии равновесия энтропия системы максимальна, поэтому необходимо при указанных допущениях найти максимум энтропии как функции следующих термодинамических параметров: температуры, давлений и концентраций компонентов смеси [60].

Содержание в системе компонентов газовой фазы ($i = 1, 2, \dots, k$), компонентов конденсированных растворов ($(r = 1, 2, \dots, R), x = 1, 2, \dots, X$) и отдельных конденсированных фаз ($l = 1, 2, \dots, L$) выражается в молях на единицу массы n_i , n_{rx} и n_l . Тогда энтропия такой системы окажется [58]:

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} n_i + \sum_{l=1}^L S_l n_l + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R S_{rx} n_{rx} = \\ &= \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \ln(R_0 T n_i V^{-1})) n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 n_l + \\ &\quad + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R (S_{rx}^0 - R \ln(n_{rx} n_x^{-1})) n_{rx}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

где $S_i^{(p_i)}$ – энтропия i -го компонента газовой фазы при равновесном парциальном давлении $p_i = R_0 T n_i V^{-1}$, S_l^0, S_{rx}^0 – энтропии составляющих конденсированной фазы, которые зависят только от температуры; S_i^0 – стандартная энтропия i -го компонента газовой фазы при температуре T и давлении 0,1 МПа; V – удельный объем системы.

При поиске максимального значения энтропии системы в качестве независимых переменных рассматривается удельный объем V и внутренняя энергия U . Область допустимых значений U и V задается следующими условиями [60]:

1. Внутренняя энергия системы постоянна:

$$-U + \sum_{i=1}^{k+L} U_i n_i + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R U_{rx} n_{rx} = 0; \quad (2.26)$$

где U_i , U_{rx} – полные внутренние энергии индивидуальных веществ, отнесенные к молю вещества.

2. Выполняется закон сохранения массы для каждого из химических элементов:

$$b_j = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R a_{jrx} n_{rx}, \quad (j = 1, 2, \dots, m); \quad (2.27)$$

где b_j – мольное содержание j -го химического элемента в системе; a_{ji} , a_{jrx} – числа атомов j -го элемента в газообразных и конденсированных компонентах системы и растворе, соответственно.

3. Закон сохранения заряда:

$$\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i = 0; \quad (2.28)$$

где a_{ei} – кратность ионизации i -го компонента. Для электронного газа $a_{ei} = (\text{минус})1$.

4. Уравнение Менделеева-Клайперона для смеси:

$$pV = R_0 T \sum_{i=1}^k n_i. \quad (2.29)$$

Задача решается нахождением экстремума функции Лагранжа, составленной с учетом указанных уравнений связи.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом перечисленных связей путем использования функции Лагранжа. Система решается методом последовательных приближений [60].

Функционал программного пакета «АСТРА.4» позволяет:

– выбирать в качестве независимых переменных любые два из следующих параметров: P , V , T , S , I , U ;

- определять параметры равновесного термодинамического состояния произвольной системы элементов;
- определять равновесный фазовый состав системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний [60].

В качестве базы данных термодинамических характеристик индивидуальных веществ используется база ИВТАНТермо, которая входит в состав программного пакета «АСТРА.4» [13, 59].

2.7 Результаты расчетов

Верификация построенной математической модели СПР была осуществлена путем сравнения результатов расчета с данными полученными с помощью ПК АСТРА.4 и уже имеющимися в литературе данными по моделированию процесса газификации углерода водяным паром [14]:



При $T=1373$ К результаты расчета сравнили с литературными экспериментальными данными по составу продуктов газификации углерода водяным паром в изотермических условиях [15]. Сравнение результатов расчетов термодинамически равновесного состава приведены в таблице 2.5.

Из таблицы 2.5 следует, что различие результатов расчёта термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов С-Н-О, полученных с использованием собственной программы, составило в среднем:

- 0,38 % при сравнении с результатами, полученными с помощью ПК «АСТРА.4»;
- 0,47 % при сравнении с результатами расчёта термодинамически равновесного состава, полученными в [14];
- 0,70 % при сравнении с экспериментальными данными по конверсии воды углеродом в изотермических условиях при $T>1300$ К [15].

Таблица 2.5 – Сравнение результатов расчета для различных источников

Вещество	Источник информации	Концентрация, об.%, при температуре, К			
		773	973	1173	1373
Н ₂	Разработанная программа	26,08	46,86	49,43	49,75
	Литературные данные[14]	23,75	45,80	49,00	49,40
	АСТРА.4	25,19	46,53	49,23	49,79
	Эксперимент [15]	-	-	-	50,73
	Максимальное расхождение	2,33	1,06	0,43	0,39
СО	Разработанная программа	2,94	30,57	48,26	49,94
	Литературные данные [14]	2,92	30,80	49,03	49,90
	АСТРА.4	3,22	32,18	48,87	49,92
	Эксперимент [15]	-	-	-	48,34
	Максимальное расхождение	0,30	1,61	0,77	0,04
СО ₂	Разработанная программа	22,96	10,61	0,93	0,08
	Литературные данные [14]	23,10	10,45	0,66	0,17
	АСТРА.4	23,44	9,83	0,64	0,05
	Эксперимент [15]	-	-	-	0,6
	Максимальное расхождение	0,48	0,78	0,29	0,12
Н ₂ O	Разработанная программа	36,24	9,40	0,92	0,06
	Литературные данные [14]	37,45	9,91	0,88	0,29
	АСТРА.4	35,70	8,81	0,82	0,11
	Эксперимент [15]	-	-	-	0,3
	Максимальное расхождение	1,75	1,10	0,10	0,23
СН ₄	Разработанная программа	11,77	2,56	0,46	0,16
	Литературные данные [14]	12,78	3,04	0,44	0,24
	АСТРА.4	12,46	2,65	0,45	0,12
	Эксперимент [15]	-	-	-	0
	Максимальное расхождение	1,01	0,48	0,02	0,12

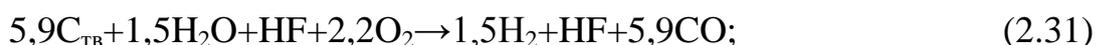
Сравнение составов продуктов реакции определенных различными методами показало хорошее согласование данных между собой. Это обстоятельство демонстрирует правильность подхода для моделирования выбранной

гетерогенной системы и возможность использования СПР для дальнейших расчетов.

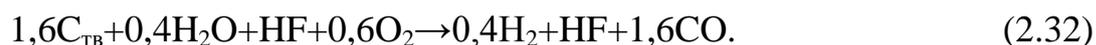
Все расчеты равновесных составов представленные в настоящей работе были проведены для атмосферного давления, так как ранее было показано, что в диапазоне от 0,1 МПа до 1 МПа изменение энергии Гиббса целевой реакции (1.1) изменяется слабо, поэтому состав продуктов реакции при изменении давления в данном диапазоне меняться незначительно.

Первая серия расчетов равновесных составов смесей проводилась для двух случаев получения фтористого водорода предложенным методом: в случае получения фторида водорода из кислоты с содержанием $C(\text{HF})=40\%$ и в случае получения фторида водорода из кислоты с содержанием $C(\text{HF})=70\%$. Такой выбор концентраций кислот для расчетов обусловлен распространенностью кислот данной крепости в различных технологических процессах.

Чтобы разогреть компоненты смеси до температуры 1500 К (при данной температуре равновесие РПВГ сдвинуто вправо) и компенсировать тепловой эффект от эндотермической РПВГ в слой углерода подают кислорода проводят реакцию (1.2). В случае переработки плавиковой кислоты с содержанием фторида водорода $C(\text{HF})=40\%$ мольное соотношение О-Н-F равнялось 4,5:4:1, а реакция протекает по схеме:



В случае переработки плавиковой кислоты с содержанием фторида водорода $C(\text{HF})=70\%$ мольное соотношение О-Н-F равнялось 1,6:1,8:1, а реакция протекает по схеме:



На рисунках 2.2 и 2.3 приведены результаты расчета СПР – зависимости мольных долей веществ от температуры для систем элементов характерных для (2.31) и (2.32) в диапазоне изменения температур от 500 К до 1500 К. Из приведенных рисунков следует, что с увеличением температуры мольные доли воды и диоксида углерода снижаются и достигают нулевого значения при

температурах 1100 К и 1200 К соответственно. В диапазоне изменения температур от 500 К до 900 К в равновесной смеси присутствует небольшое количество метана не превышающее одного процента.

При температуре выше 1100 К термодинамически равновесная смесь состоит из CO, H₂ и HF. Тетрафтоид углерода и оксид-дифторид углерода в термодинамически равновесной смеси отсутствуют, а фторид водорода является единственным фторсодержащим веществом в этой смеси.

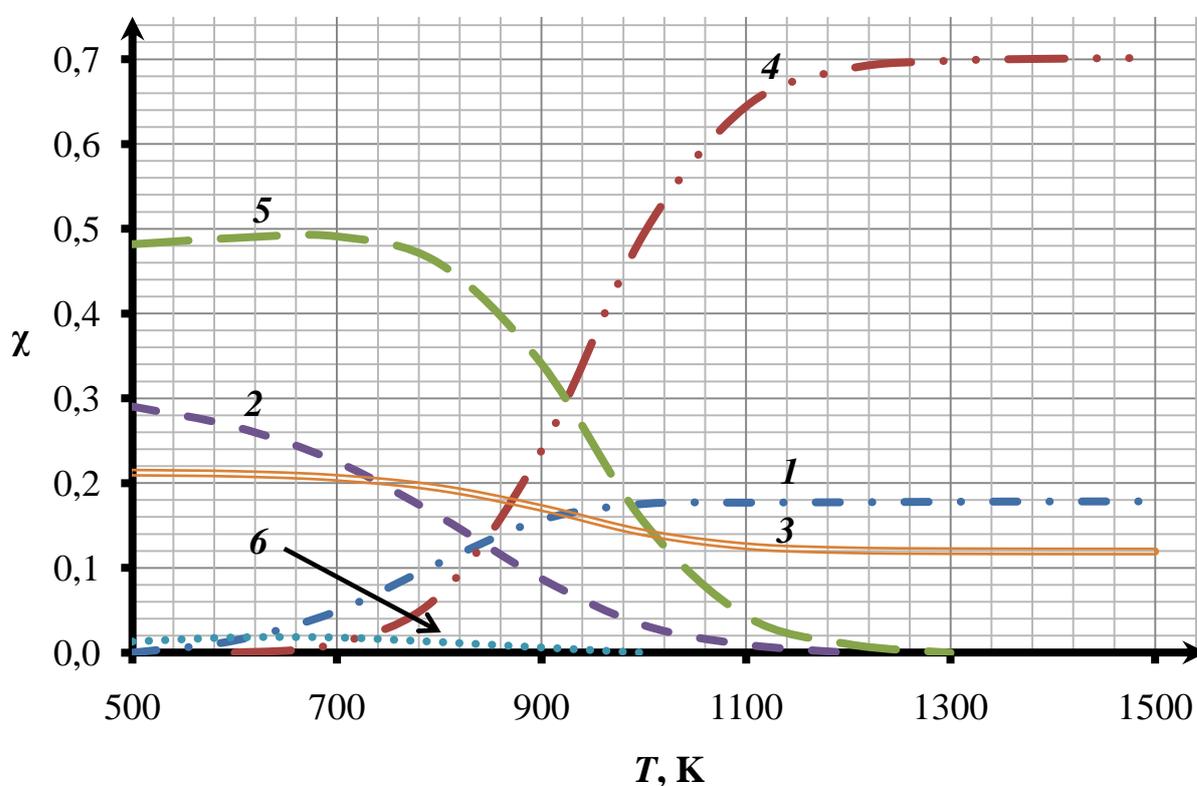


Рисунок 2.2 – Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов C-O-H-F при избытке углерода и соотношениях O-H-F:4,5:4:1 (40% раствор плавиковой кислоты)

1 – H₂; 2 – H₂O; 3 – HF; 4 – CO; 5 – CO₂; 6 – CH₄.

Термодинамически равновесный состав продуктов реакции зависит от атомарного соотношения между водородом и фтором. В случае, если число атомов фтора не превышает число атомов водорода, то единственным фторсодержащим веществом в равновесной смеси является фтористый водород, а фториды и оксифториды азота отсутствуют, см. рисунок 2.2 и рисунок 2.3. Если

число атомов фтора превышает число атомов водорода, то в термодинамически равновесной смеси помимо фторида водорода присутствуют другие фторсодержащие вещества – тетрафторметан CF_4 и оксид-дифторид углерода COF_2 , см. рисунок 2.4.

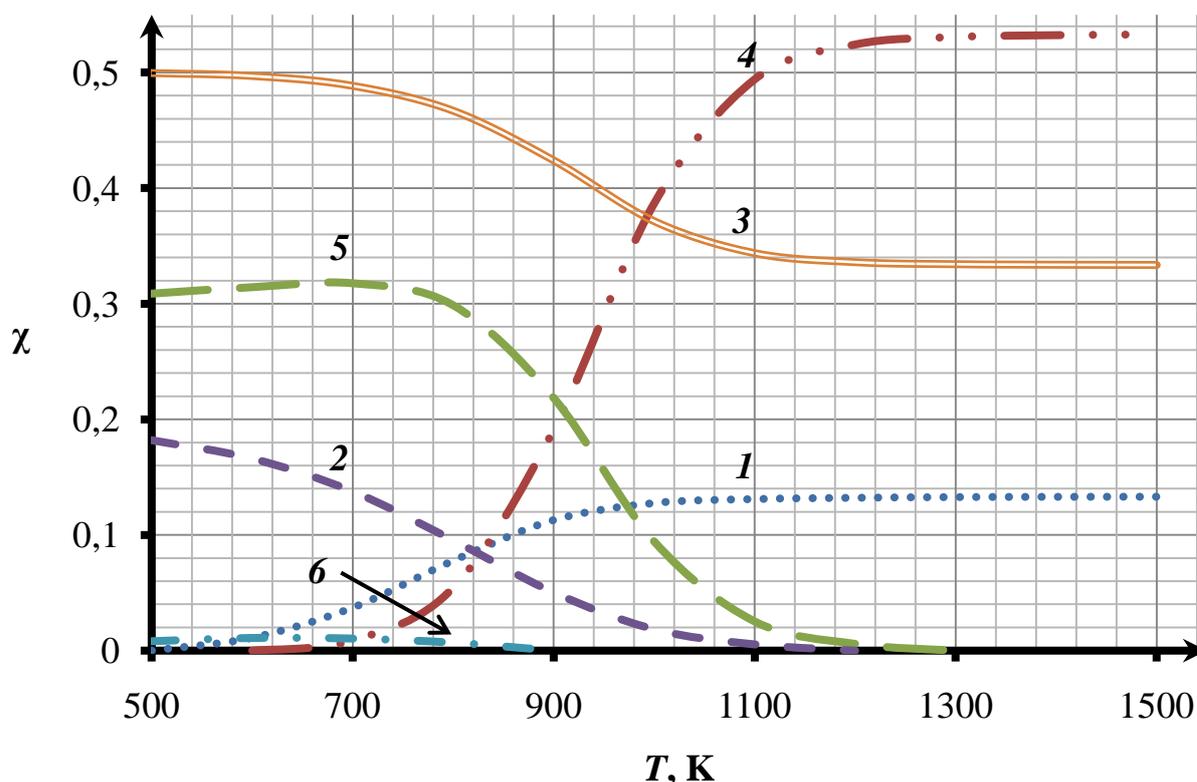


Рисунок 2.3 – Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов С-О-Н-Ф при избытке углерода и соотношениях О-Н-Ф: 1,6:1,8:1 (70% раствор плавиковой кислоты). 1 – H_2 ; 2 – H_2O ; 3 – HF ; 4 – CO ; 5 – CO_2 ; 6 – CH_4 .

При соотношении химических элементов, соответствующем уравнению (1.3), единственным фторсодержащим веществом в термодинамически равновесной смеси в диапазоне изменения температур 800-2000 К и при давлении в системе $P=0,1$ МПа является фторид водорода.

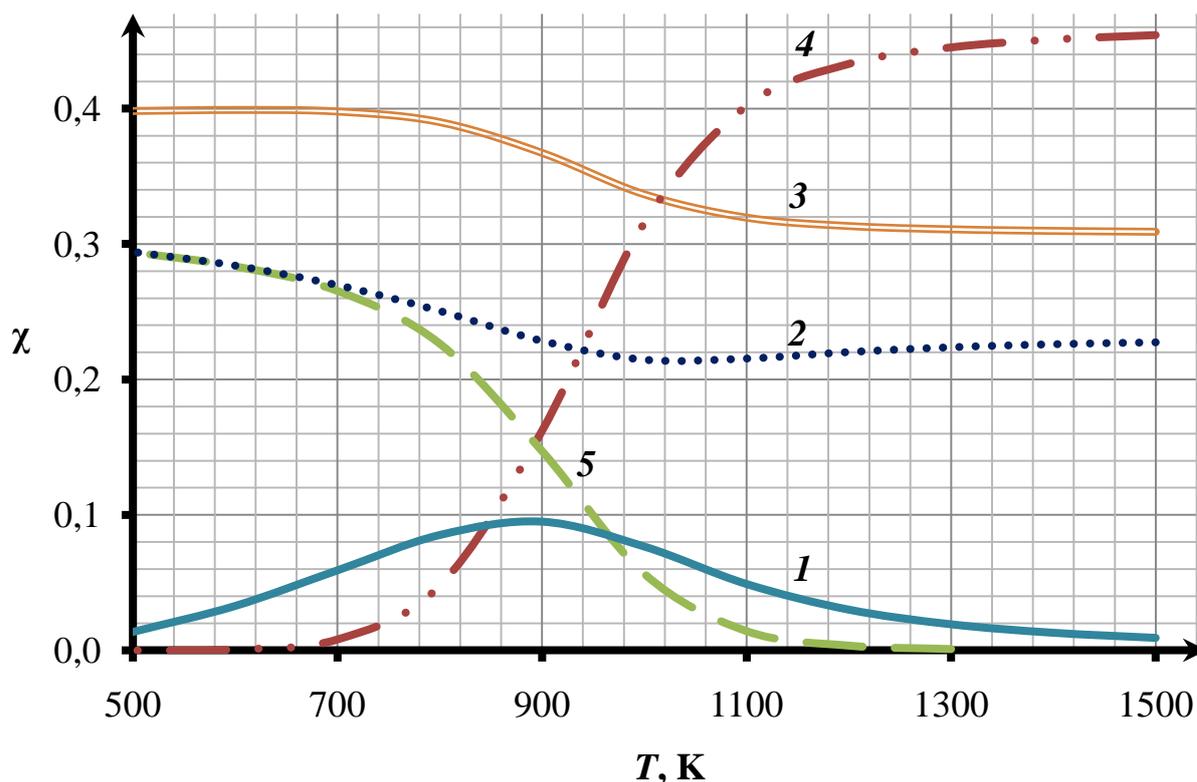


Рисунок 2.4 – Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов С-О-Н-Ф при избытке углерода и различных соотношениях О-Н-Ф: 1,5:1:4. 1 – COF_2 ; 2 – CF_4 ; 3 – HF ; 4 – CO ; 5 – CO_2 .

2.8 Выводы по результатам термодинамических расчетов

На основе проведенных термодинамических расчетов в системе элементов С-О-Н-Ф можно утверждать, что для рассмотренных вариантов элементного состава системы, температурного диапазона 500-1500 К и давления 0,1 МПа при избытке углерода:

1) в термодинамически равновесной смеси оксид-дифторида углерода COF_2 и тетрафторид углерода CF_4 отсутствуют, и фторид водорода HF является единственным фторсодержащим соединением;

2) при температуре 1100-1500 К термодинамически равновесная смесь состоит из водорода H_2 , оксида углерода CO и фторида водорода HF в широком диапазоне изменения соотношения О-Н-Ф.

Таким образом, высокотемпературное взаимодействие водного раствора фторида водорода и углерода при температуре порядка 1500 К может быть рассмотрено в качестве основы промышленного способа получения БФВ из водных растворов фторида водорода, в том числе азеотропных.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

На основе литературных данных можно утверждать, что характерное время контакта водяного пара и углерода в высокотемпературной области, за которое происходит практически полное разложение водяного пара на оксид углерода и водород составляет единицы секунд. Термодинамический анализ предложенного метода получения фторида водорода из его водных растворов показал, что в условиях процесса единственным фторсодержащим веществом в системе является фтористый водород. При температуре выше 1100 К термодинамически равновесная смесь состоит из оксида углерода, водорода и фторида водорода.

Фтористый водород является полярным веществом ($\mu=5,78 \cdot 10^{-30}$ Кл·м [61]) и может оказывать как ингибирующее, так и каталитическое влияние на процесс взаимодействия углерода и водяного пара [62-64].

Для того чтобы экспериментально определить влияние фтористого водорода на реакцию получения водяного газа и подтвердить результаты термодинамических расчетов было проведено экспериментальное лабораторное исследование.

Целью исследования было экспериментальное определение условий контакта испаренного водного раствора фторида водорода и углерода, при котором водяной пар реагирует с углеродом с образованием водорода и оксида углерода, а фторид водорода остается стабильным.

Задачи лабораторного исследования заключались в следующем:

- экспериментально подтвердить стабильность фторида водорода в условиях проведения реакции получения водяного газа;
- определить глубину конверсии водяного пара при контакте испаренного водного раствора фторида водорода с углеродом;
- определить влияние фторида водорода на скорость реакции взаимодействия водяного пара и углерода.

3.1 Схема лабораторной установки

Для экспериментального определения состава продуктов высокотемпературной реакции испаренной плавиковой кислоты с засыпкой углеродного материала была разработана схема укрупненной экспериментальной установки рисунок 3.1. На основе разработанной схемы был создан лабораторная установка для экспериментального исследования процесса (1.3).

Схему установку можно разделить на три узла – узел подготовки компонентов, реакторный узел и узел нейтрализации. Узел подготовки компонентов предназначен для предварительного нагрева и дозированной подачи испаренной плавиковой кислоты и кислорода в реакторный узел. Реакторный узел установки состоит из реактора 1 и форсунки 2, см. рисунок 3.2.

Реактор для исследования процесса (1.3) выполнен в виде полого цилиндра с отверстиями на его основаниях для подачи исходных веществ в полость цилиндра и вывода продуктов реакции. На стенки реактора установлена система водяного охлаждения, температура воды 370 К. Материал, из которого изготовлен реактор – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Радиус полости – 0,27 м, а высота – 0,4 м. В реакторе предусмотрены отверстия для установки защитных никелевых трубок с термоэлектрическими преобразователями типа ТХА T_1-T_5 . Внешний радиус трубок – 3 мм, а внутренний радиус – 2,5 мм. Радиус термоэлектрического спая около 0,25 мм.

Подвод компонентов осуществлялся через форсунку 2 – полую трубку с двумя коаксиальными каналами – осевым и кольцевым. Через осевой канал подавали испаренную плавиковую кислоту. Внутренний радиус осевого канала составлял 5 мм, а внешний 6 мм. Через кольцевой канал в полость реактора подавали нагретый кислород. Внутренний радиус кольцевого канала составлял 10 мм, а внешний 14 мм. Длина форсунки 0,75 м. Для того, чтобы избежать оплавления форсунки в месте выхода исходных компонентов смеси в слой углеродной засыпки, форсунка была изготовлена из материала с высоким коэффициентом теплопроводности и химической инертностью к исходным веществам процесса. В качестве такого материала была выбрана медь марки М1.

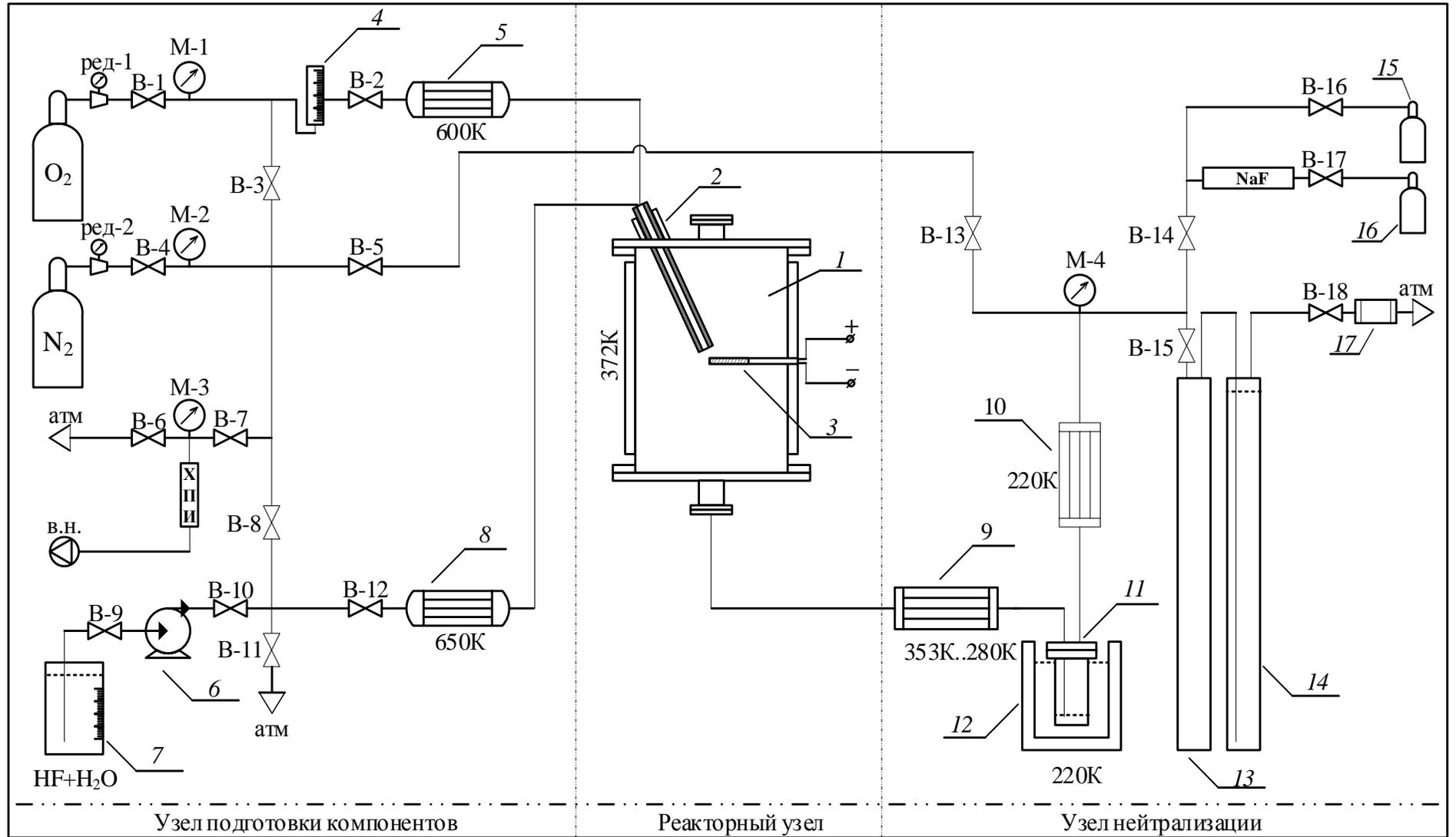


Рисунок 3.1 – Технологическая сема лабораторной установки

Часть форсунки не погруженная в реактор охлаждалась проточной водой с помощью рубашки, установленной на внешней стенке форсунки. Для того чтобы сформировать область высоких температур в полости реактора в слой углеродной засыпки подавали кислород через кольцевой канал.

Для конденсации продуктов реакции, санитарной очистки неконденсируемых газов и отбора проб после реакторного узла был предусмотрен узел нейтрализации, состоящий из низкотемпературных никелевых теплообменников, сборника конденсируемых продуктов реакции, щелочного абсорбера и система дожигания CO и H₂ в кислороде воздуха.

3.2 Методика проведения опыта

Подготовку к опыту начинали с демонтажа верхнего фланца реактора. Далее через образовавшееся отверстие заполняли углеродным материалом цилиндрическую полость реактора 1, см. рисунок 3.2, таким образом, чтобы высота насыпного слоя была около 375 мм. При такой высоте слоя масса углеродного материала в полости реактора составляла около 17 кг. Чтобы инициировать гетерогенную реакцию горения углерода и кислорода необходимо, чтобы температура углеродного материала составляла около 900-950 К. Температуру углеродного материала увеличивали с помощью электрического нагревателя 3, который удаляли из полости реактора после того, как температура углеродного материала достигала требуемого значения. Вместо нагревателя в гранулированный слой углеродного материала вводилась защитная никелевая трубка с термопарой.

Далее инициировали высокотемпературный процесс взаимодействия углерода и кислорода вводя в гранулированный слой углеродного материала нагретый кислород через форсунку. При этом температура слоя возрастала до 1300К-1500 К, что свидетельствовало о начале процесса горения.

Перед вводом кислорода в полость реактора его разогревали до температуры 500-600 К в нагревателе 5. Таким образом, внутренние элементы форсунки разогревались потоком нагретого кислорода и исключали возможность

конденсации плавиковой кислоты на осевом канале форсунки. Кислород в реактор подавали с заданным объемным расходом, используя для определения величины расхода тарированный газовый ротаметр 4. После того как была сформирована область горения углерода в кислороде в эту область начинали подавать испаренную плавиковую кислоту по кольцевому каналу форсунки, при этом температура углеродного материала вблизи форсунки снижалась.

Испарение и перегрев плавиковой кислоты проводили в нагревателе 8, подавая с помощью насоса-дозатора 6 плавиковую кислоту или воду с заданным расходом из емкости 7.

После того, как поле температур в реакторе становилось стационарным, с использованием термопар установленных в подвижные никелевые трубки измеряли размеры высокотемпературной области, в которой температура была выше 1000 К. При данной температуре равновесие в реакции (1.3) смещено в сторону разложения воды с образованием водорода и оксида углерода.

Поток после реактора через металлокерамический фильтр направляли в теплообменные аппараты 9 и 10, где температура продуктов реакции снижалась. Материал аппаратов 9 и 10 – никелевый сплав марки НП2. Теплообменный аппарат 9 предназначается для предварительного охлаждения продуктов реакции и представляет собой двухсекционный теплообменник типа труба в трубе, в котором два теплообменных аппарата соединены последовательно. В первой секции теплообменника 9 в качестве теплоносителя использовали нагретую до 350 К воду, а во второй проточную воду с температурой 290 К. Теплоноситель теплообменного аппарата 10 охлаждался с использованием жидкого азота до температуры около 215 К.

Чтобы исключить фазовый переход водяного пара и фтористого водорода в жидкое агрегатное состояние в фильтрующем элементе металлокерамического фильтра его стенки обогревали электрическим нагревателем до температуры около 500 К.

После теплообменных аппаратов 9 и 10 поток через фторопластовый сборник 11 направлялся в жидкостной абсорбер 14. Сборник 11 установлен в ванну

охлаждения 12, наполненную жидким азотом с температурой около 215 К. Устройство сборника 11 позволяет собирать жидкость, сконденсированную в теплообменном аппарате 10, а затем направлять неконденсируемый при данной температуре газовый поток в жидкостной абсорбер 14.

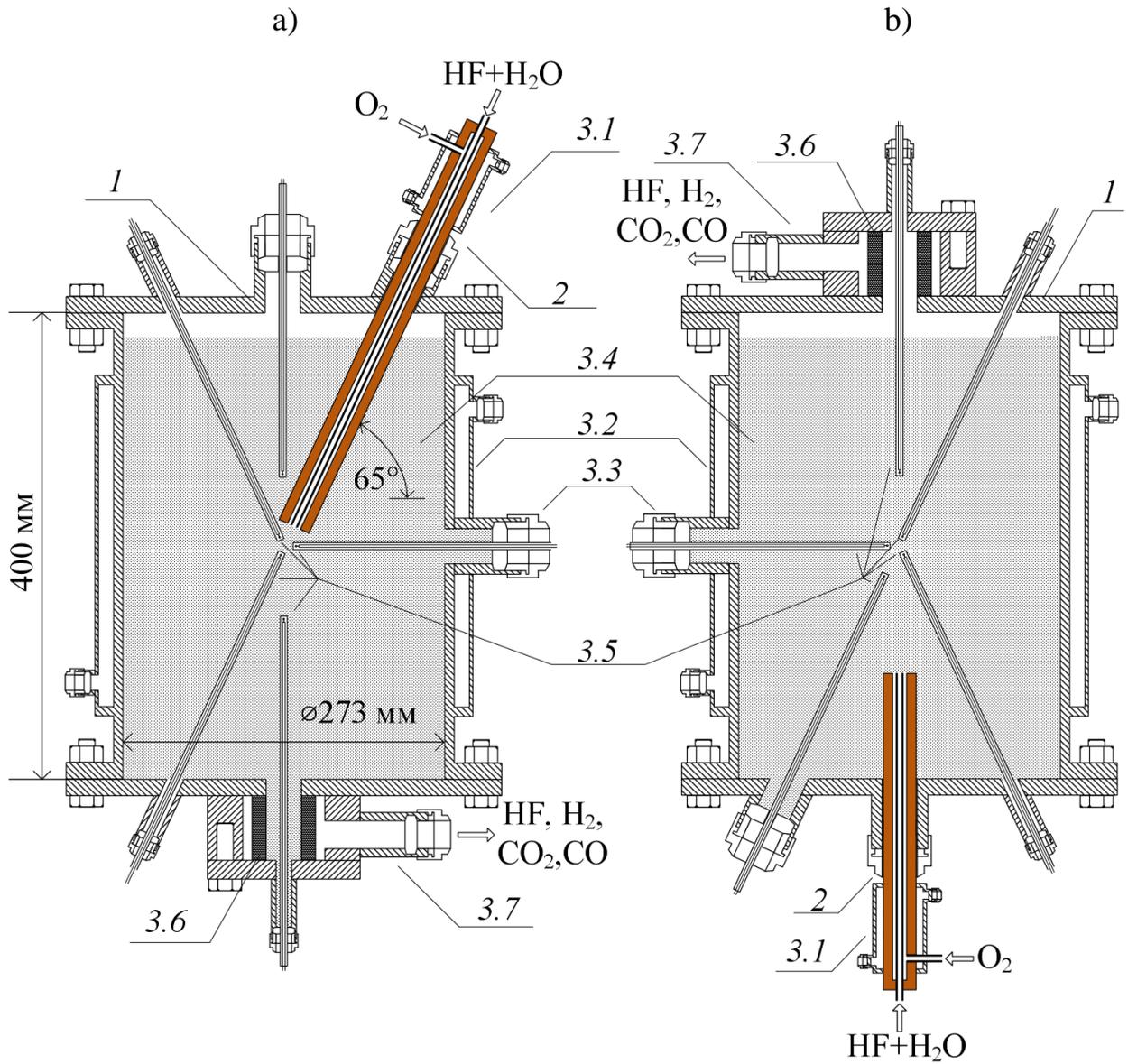


Рисунок 3.2 – Схема реактора и два способа установки форсунки (2) и термопар (T_1-T_5) в реакторе (1); a, b – положения I и II; 3.1 – термостатирующая рубашка охлаждения форсунки; 3.2 – термостатирующая рубашка охлаждения реактора; 3.3 – боковой штуцер реактора; 3.4 – засыпка углеродного материала; 3.5 – подвижные чехлы термопар; 3.6 – металлокерамический никелевый фильтр; 3.7 – система отводов продуктов реакции.

Жидкостной абсорбер 14 заполняли водным раствором гидроксида калия КОН. В его растворе происходило растворение проскочившего из сборника 11 фтористого водорода. Для увеличения времени пребывания фтористого водорода в водном растворе гидроксида калия во внутреннюю полость жидкостного абсорбера загружали стружку из политетрафторэтилена.

Газовый поток после сборника 11 и жидкостного абсорбера 14 направляли в пробоотборные баллоны 15 и 16 для дальнейшего исследования.

Поток продуктов после жидкостного абсорбера 14 состоял в основном из водорода, оксида и диоксида углерода. Этот поток направляли в дожигатель 17, в котором к газообразному потоку продуктов реакции добавляли кислород воздуха и сжигали эту смесь. По завершению опыта в установку подавали азот, химический реактор охлаждали, содержимое реактора анализировали.

По положению форсунки в реакторе опыты можно разделить на две серии. В первой серии опытов форсунка располагалась сверху и под углом к оси реактора (положение I). Во второй серии опытов форсунка располагалась снизу на оси реактора (положение II).

3.3 Результаты экспериментального исследования. Стабильность фторида водорода.

3.3.1 Результаты исследования состава исходного углеродного материала

В качестве углеродного материала в опытах применяли графит марки ГИИ-А с диаметром гранул 2000-5000 мкр, см. таблицу 3.1. Свойства углеродного материала применяемого в опытах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Гранулометрический состав смеси углеродного материала

Размер ячейки сита, мм	10	7	5	2	1,4	0,4	0,25
Массовое содержание в пробе, %	0.0	0.8	20.0%	63.7	12.6	2.9	0.0

Таблица 3.2 – Показатели качества графита искусственного измельченного ГИИ-А, использованного в экспериментальных исследованиях.

Содержание	Величина
Углерод, %	99
Зольность, %, не более	1,0
Влага, %, не более	1,0
Сера, %, не более	0,05

Исходный углеродный материал анализировали на содержание в нем добавок спектральными методами с применением приборов FTIR-8400S и ICPE-9000. Данные спектральных анализов – элементное содержание и молекулярная форма добавок приведены в таблицах 3.3 и 3.4 соответственно.

Таблица 3.3 – Элементное содержание добавок в углеродном материале

Si	Fe	Ni	Cr	Cu	Ca	K	Na
0,36 %	0,02 %	менее 10^{-3} %	менее 10^{-3} %	менее 10^{-3} %	0,09%	менее 10^{-3} %	менее 10^{-3} %

Таблица 3.4 – Молекулярная форма добавок углеродного материала

Вещество	CaSiO_3	FeSiO_3	Ni_2SiO_4	Cu_2SiO_4
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	1817	1823	1818 дисс.	973 дисс.

Из приведенных в таблицах данных следует, что преобладающие добавки в углеродном материале – кремнесодержащие минералы кальция и железа.

Пустотность засыпки углеродного материала определяли заполнением межзерновых пустот жидкими компонентами – водой [65] и этиловым спиртом. Полученные результаты сравнивались с объемом межзерновых пустот определенным по данным о насыпной плотности засыпки ρ_{H} и плотность графита ρ_{C} :

$$V_{\text{М.П.}} = \frac{\rho_c - \rho_{\text{H}}}{\rho_c} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Результаты определения объема межзерновых пустот для выбранной углеродной засыпки представлены в таблице 3.5. Для различных методов определения $V_{\text{М.П.}}$ результаты близки по значениям. Далее объем межзерновых пустот полагался равным 57%.

Таблица 3.5 – Объем межзерновых пустот

Метод определения объема межзерновых пустот	Объем межзерновых пустот, $V_{\text{М.П.}}$
заполнение межзерновых пустот водой	56%
заполнение межзерновых пустот этиловым спиртом	57%
уравнение (3.1)	62%

3.3.2 Характеристика теплового состояния реактора в опытах

Экспериментальное исследование процесса (1.3) проводили в стационарном слое гранулированного углеродного материала. Чтобы избежать псевдооживления насыпного слоя, расходы компонентов через форсунку – испаренной плавиковой кислоты и кислорода ограничивали. Массовый расход плавиковой кислоты варьировали от 5 до 85 мг·с⁻¹, а массовый расход кислорода задавали постоянным и равным 129 мг·с⁻¹.

В опытах использовали плавиковую кислоту двух концентраций – $C(\text{HF})=40,0\%$ и $C(\text{HF})=72\%$. Для того, чтобы определить влияние фтористого водорода на РПВГ были проведены опыты с водой $C(\text{HF})=0\%$.

После достижения стационарного теплового режима с использованием подвижных защитных трубок с термопарами T_1-T_5 определяли поля температур в гранулированном слое углеродного материала. Одной из задач такого исследования было оценка геометрических размеров высокотемпературной зоны ($T>1000\text{ K}$), в которой реакция (1.3) протекает в прямом направлении.

Такой метод определения температурных полей носит приближенный характер и не обладает высокой точностью, так как подвижные трубки, защищающие термопары от действий агрессивной среды внутри реактора обладают высокой теплопроводностью (среднеинтегральный коэффициент теплопроводности никеля при температурах от 1000 К до 1500 К составляет величину порядка $74 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [66]), что занижают реальные значения температур в полости реактора.

После опытов визуальное исследование состояния элементов реакторного узла установки – реактора, форсунки и защитных трубок показало, что изменение структуры этих элементов под воздействием высоких температур и агрессивной среды не происходило. На рисунках 3.3 и 3.4 приведены температурные поля, полученные в ходе опытов.

В выбранном диапазоне массовых расходов плавиковой кислоты форма высокотемпературной области слабо зависит от концентрации фторида водорода в его водном растворе и величины его расхода. Характерный размер высокотемпературной области увеличивается при увеличении концентрации фторида водорода в его водном растворе и уменьшении его расхода, что объясняется снижением влияния эндотермической реакции взаимодействия водяного пара и углерода на суммарный тепловой эффект процесса и увеличением количества инертного фтористого водорода фильтруемого через высокотемпературную область.

Конфигурация высокотемпературной зоны зависит от направления движения потока газообразных продуктов реакции. Поэтому способ установки форсунки в реактор существенно влиял на конфигурацию полей температур в реакционной области. В случае когда форсунка располагалась сверху и под углом к оси реактора (рисунок 3.2 а) область с температурой выше 1000 К локализовывалась в объеме реактора в виде шара с диаметром около 13 см. В данном случае поток продуктов реакции после выхода из форсунки направлялся не только по кратчайшему пути к выходу из реактора, но также под воздействием естественной конвекции часть потока направлялась к верхнему фланцу реактора, далее поток

охлаждался до температуры около 400 К и опускался к выходу из реактора вдоль стенок реактора и покидал его.

Формирование шарообразной конфигурации высокотемпературной зоны также связано с образованием гидродинамического сопротивления в области выхода газового потока из форсунки. Вследствие увеличения температуры потока в высокотемпературной области возрастает вязкость компонентов потока [67], что, в свою очередь, приводит к увеличению гидродинамического сопротивления на выходе из форсунки, и вынуждает поток газов огибать область высоких температур, формируя шарообразную форму высокотемпературной зоны.

В случае когда форсунка располагалась снизу на оси реактора (рисунок 3.2 б) область с температурой выше 1000 К вытягивалась по направлению к верхнему фланцу реактора на длину около 17 см, диаметр области составлял величину около 13 см. Такой способ установки форсунки в реактор увеличивал время нахождения газообразных веществ области высоких температур на 60-80%.

Было установлено, что при продолжительности подачи водного раствора фторида водорода в реактор на уровне 3-4 часа максимальная регистрируемая термометрами температура достигала значения 1700 К, распределение температуры в реакторе менялось мало (см. рисунок 3.5).

Температурные пульсации на термограмме опытов (см. рисунок 3.5) позволяют предположить, что во время проведения процесса (1.3) вблизи форсунки в насыпном слое гранулированного углеродного материала образуется каверна, которая увеличивается в объеме до того момента, как происходит обвал стенок каверны под давлением массы углеродного материала находящегося выше образовавшейся каверны. Отвод теплоты из реакционной зоны в большей степени обусловлен высокой теплопроводностью толстостенной форсунки из меди.

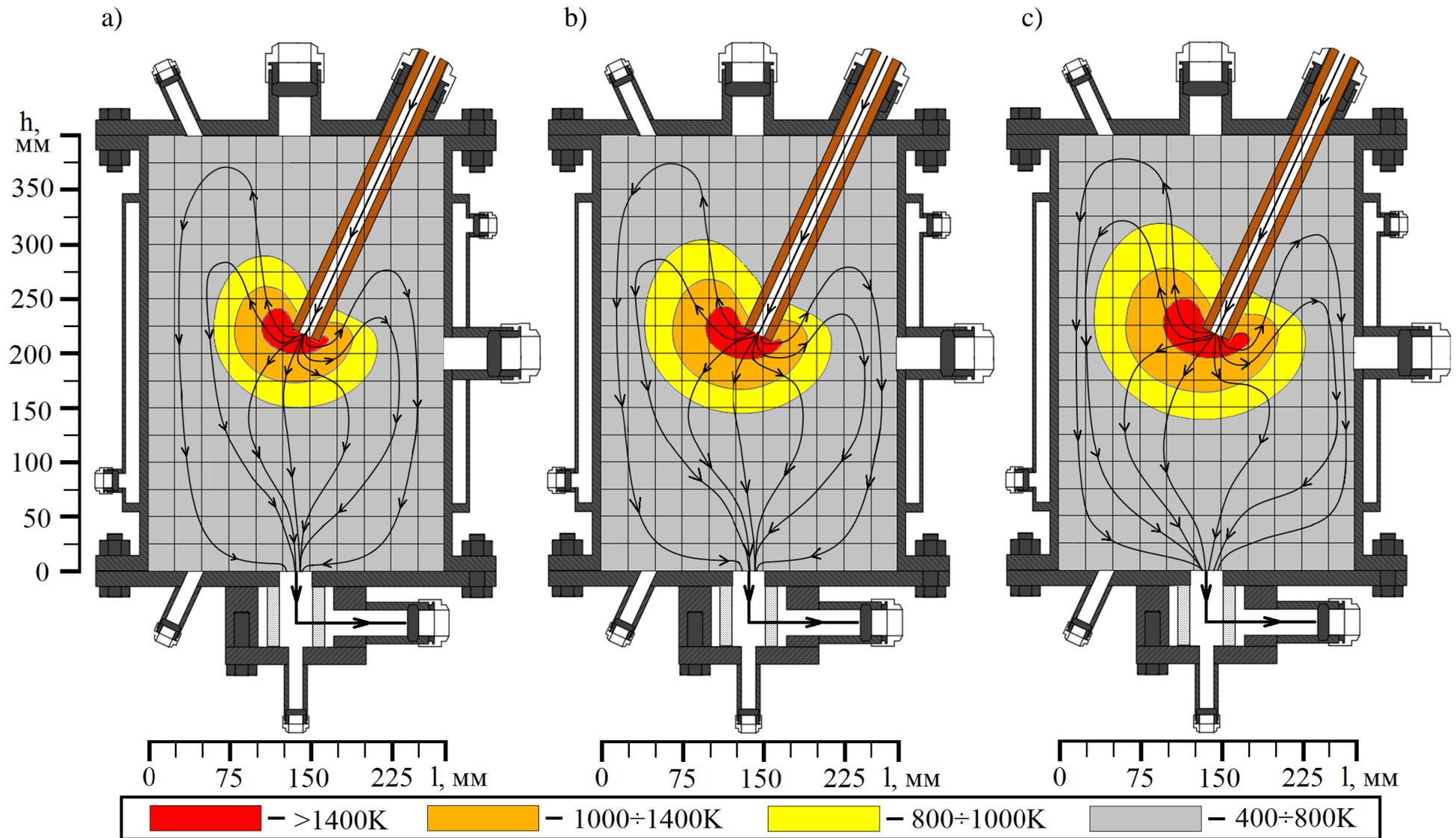


Рисунок 3.3 – Экспериментальные распределения температуры в реакторе и предполагаемые линии тока для положений I при $W(\text{O}_2)=120 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$ и $W(\text{acid})=120 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$; $a - C(\text{HF})=0 \%$ (вода); $b - C(\text{HF})=40 \%$; $c - C(\text{HF})=72 \%$.

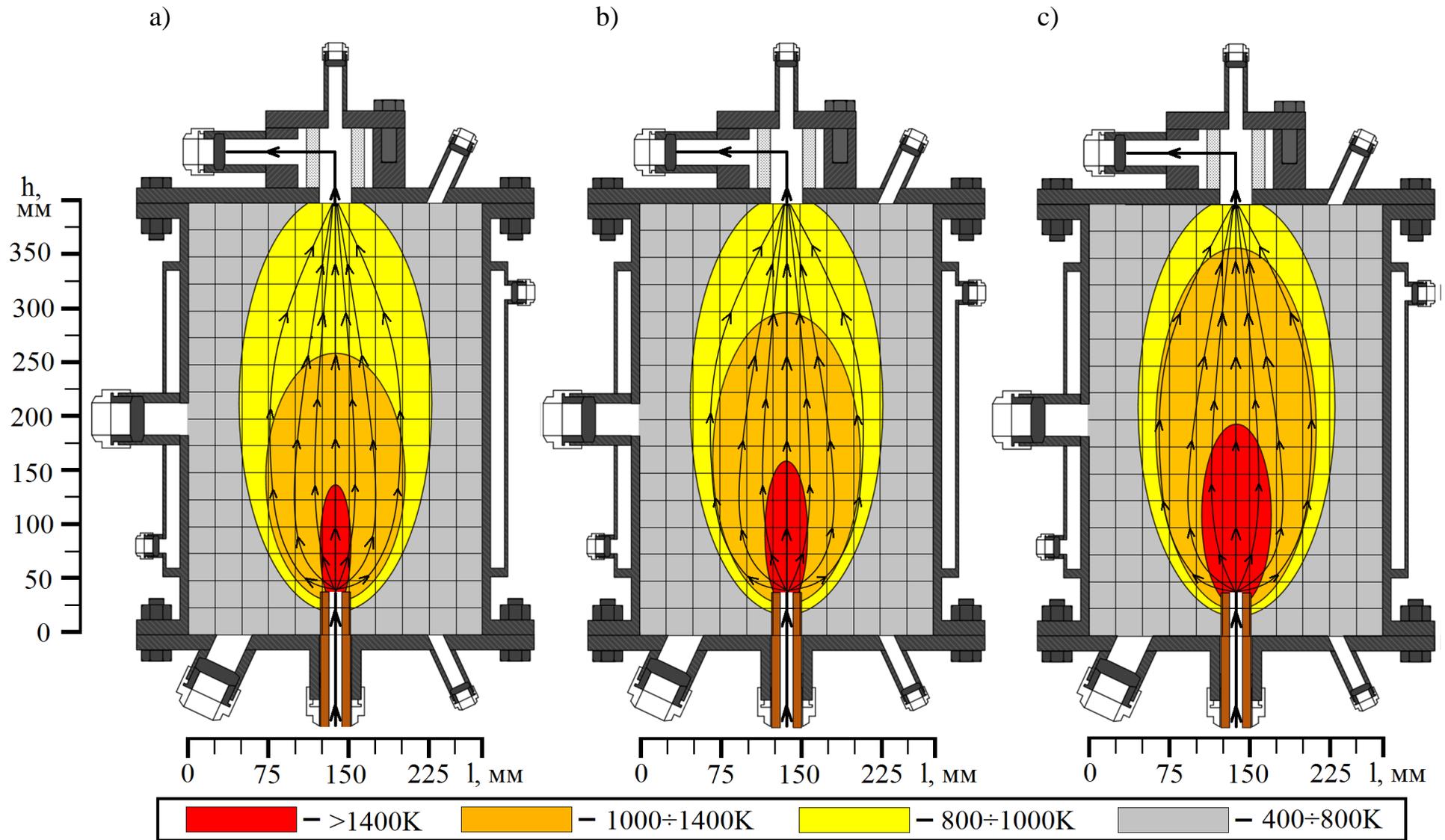


Рисунок 3.4 – Экспериментальные распределения температуры в реакторе и предполагаемые линии тока для положений II при $W(\text{O}_2)=120\text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$ и $W(\text{acid})=120\text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$; a – $C(\text{HF})=0\%$ (вода); b – $C(\text{HF})=40\%$; c – $C(\text{HF})=72\%$.

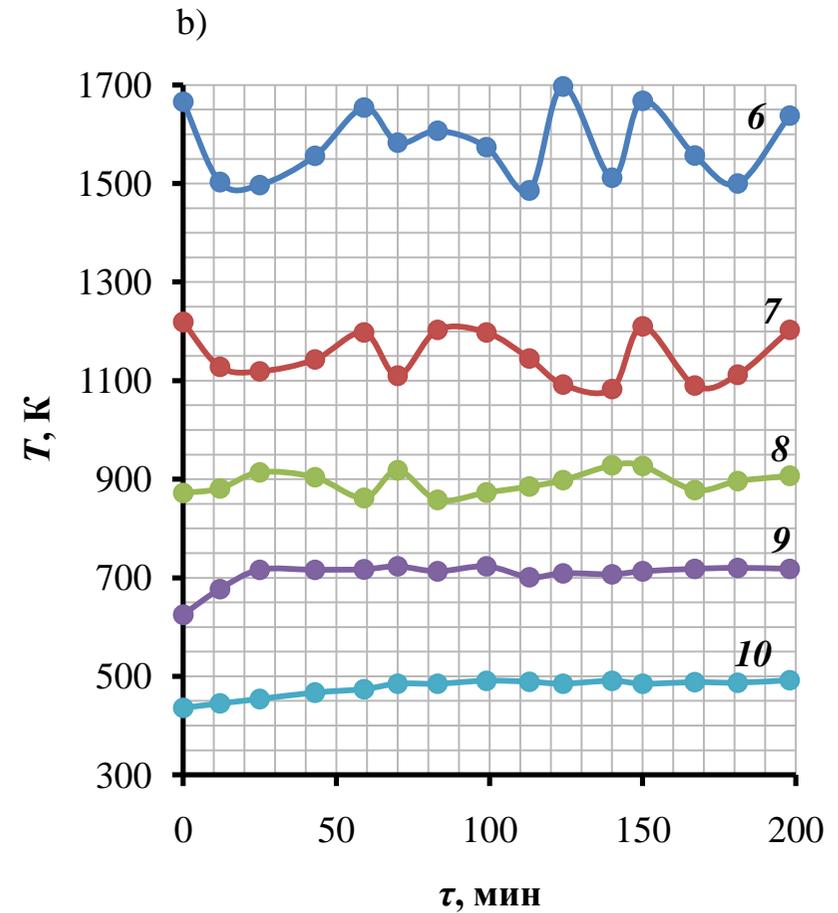
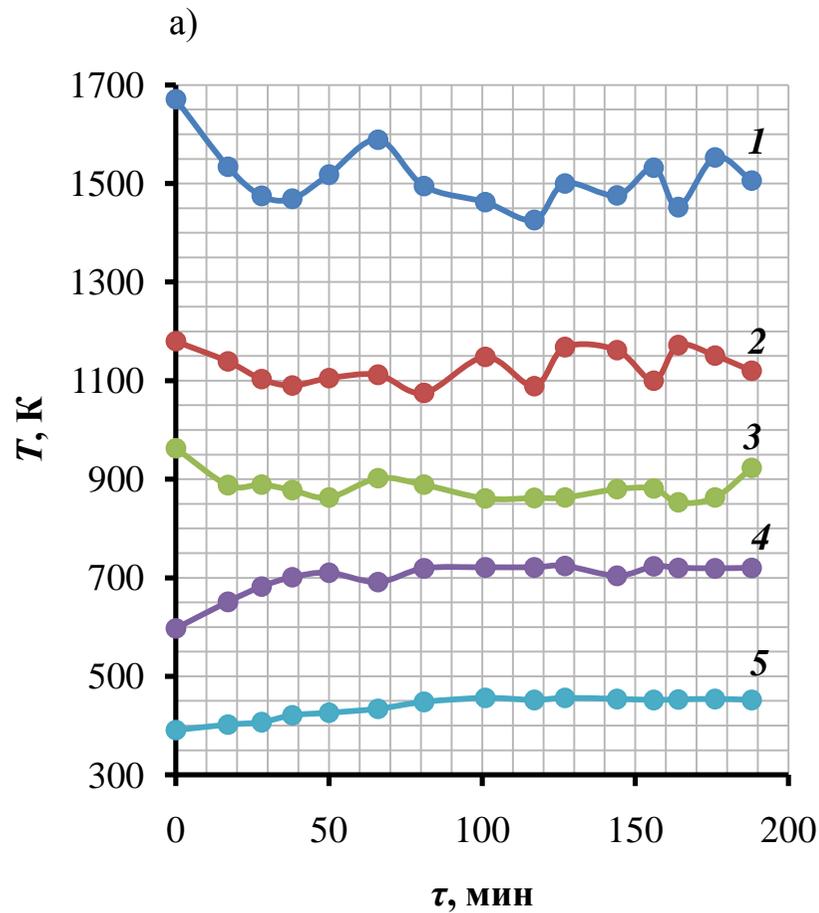


Рисунок 3.5 – Тепловое состояние реактора в опытах с расходом кислорода $120 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$ и 40% водного раствора фторида водорода зависимости от времени с момента подачи испаренного раствора в реактор t : *a* – положение I; *b* – положение II:
 1 – $h=200 \text{ мм}$, $l=153 \text{ мм}$; 2 – $h=252 \text{ мм}$, $l=113 \text{ мм}$; 3 – $h=260 \text{ мм}$, $l=136 \text{ мм}$; 4 – $h=100 \text{ мм}$, $l=136 \text{ мм}$; 5 – $h=25 \text{ мм}$, $l=55 \text{ мм}$; 6 – $h=168 \text{ мм}$, $l=136 \text{ мм}$; 7 – $h=105 \text{ мм}$, $l=180 \text{ мм}$; 8 – $h=306 \text{ мм}$, $l=186 \text{ мм}$; 9 – $h=200 \text{ мм}$, $l=40 \text{ мм}$; 10 – $h=40 \text{ мм}$, $l=63 \text{ мм}$.

3.3.3 Результаты исследования состава углеродного материала, использованного в опыте

Извлечённый из реактора углеродный материал после проведения опыта, подвергали исследованию с целью определить количество добавок в нём, в том числе адсорбированного и интеркалированного фторида водорода, а также фтористого углерода и других соединений.

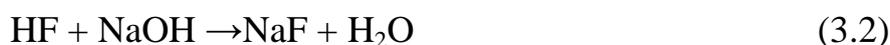
С использованием спектральных методов анализа было показано, что добавками в углеродном материале, извлеченном после опыта из реактора, являются кремнесодержащие минералы кальция и железа таблица 3.6.

Таблица 3.6 – Элементный состав примесей в графите, использованном в опыте, полученный с помощью эмиссионной спектроскопии.

Si	Fe	Ni	Cr	Cu	Ca
0,028 %	0,057 %	Менее 0,001 %	Менее 0,001 %	Менее 0,001 %	0,11 %

Данные таблицы 3.6 позволяют сделать вывод, что концентрация кремния в «отработавшем» графите существенно ниже, чем в исходном, см. таблицу 3.3. Количество кальция изменилось мало, а количество железа возросло. Последнее может быть связано с поступлением соединений железа в графит со стенок реактора.

Для определения количества адсорбированного и интеркалированного фторида водорода в углеродном материале, извлеченном из реактора после опыта, его подвергали взаимодействию с водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,4 %. Взаимодействие фтористого водорода и гидроксида натрия протекает по схеме:



Извлеченный из реактора после опыта углеродный материал массой около 150 г засыпали в кювету, добавляли водный раствор гидроксида натрия массой 150 г. Полученную смесь кипятили на протяжении трех часов. Далее смесь охлаждали и фильтровали. Полученный фильтрат исследовали методом кислотно-основного титрования, определяя концентрацию гидроксида натрия. Полученные данные использовали для определения массы фтористого водорода адсорбированного и интеркалированного в углеродном материале.

Данному исследованию подвергались образцы углеродного материала из различных областей реактора, см. таблицу 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты экспериментов по определению количества фторида водорода, содержащегося в отработанном графите

№ п\п	Образцы графита	Содержание HF, г на 1 кг отработанного графита
1	Графит изъятый из объема реактора	1,995
2	Графит изъятый из пристеночного слоя	1,997
3	Усредненный образец графита	1,68
4	Усредненный образец графита	1,39

Также проводили эксперименты по обработке щелочным раствором исходного графита. В результате обработки экспериментальных данных было показано, что исходный углеродный материал не содержит фтористого водорода.

Масса фтористого водорода интеркалированного и абсорбированного в углеродном материале, извлеченном из реактора после опыта оценивается в $1,53 \text{ г} \cdot \text{кг}_{\text{HF}}^{-1}$. и может составлять величину около 10 % от массы фтористого водорода введенного в реактор.

На рисунке 3.6 приведена зависимость концентрации гидроксида натрия от времени в процессе обработки отработанного графита (рисунок 3.6).

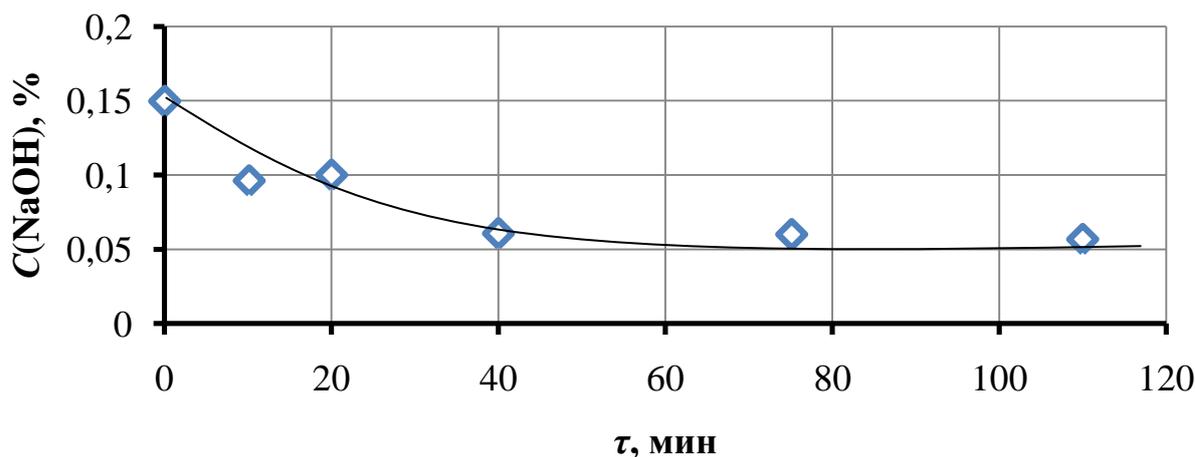


Рисунок 3.6 – Зависимость концентрации гидроксида натрия от времени выщелачивания отработанного графита.

Анализ экспериментальных данных исследования динамики изменения концентрации гидроксида натрия в процессе выщелачивания отработанного углеродного материала показал, что при смешении компонентов концентрация гидроксида натрия снижается на 0,25 %. При выдерживании пробы в течение времени концентрация гидроксида натрия выходит на постоянное значение через 40 минут.

Характер полученной зависимости позволяет предположить, что при взаимодействии углеродного материала извлеченного из реактора после опыта и водного раствора гидроксида натрия в начальный момент времени, в реакцию вступает фтористый водород, адсорбированный на поверхности гранул углеродного материала. Далее, по мере проникновения щелочи между слоями частиц углеродного материала гидроксид натрия реагирует с интеркалированным фтористым водородом.

Для того, чтобы доказать отсутствие полифторида углерода в углеродном материале извлеченном из реактора после опыта его загружали в герметичную емкость и наполняли её азотом. Далее емкость термостатировали при температуре около 650°C в течение двух часов. Известно [53], что при данной температуре полифториды углерода диссоциируют с образованием фторуглеродов, в основном тетрофторметана. Поэтому из емкости отбирали

пробу для газохроматографического анализа и измеряли изменение массы пробы до и после нагрева. Анализ показал, что убыли массы углеродного материала не происходит, а фторуглероды в газовой пробе отсутствуют с точностью до десятой процента. Следовательно, в углеродном материале, извлеченном из реактора после опыта, полифторид углерода отсутствует.

3.3.4 Результаты исследования состава конденсированных кремнийсодержащих продуктов процесса

Во время экспериментального исследования процесса (1.3) наблюдалось периодическое снижение пропускной способности в теплообменном аппарате 9. После демонтажа теплообменника 9 внутри него были обнаружено желеобразное вещество светло-желтого цвета. Масса обнаруженных вещества составляла величину примерно 0,01-0,001 г на один грамм фторида водорода поданного в реактор. Найденные в теплообменнике 9 вещества анализировали спектральными методами при помощи приборов FTIR-8400S и ICPE-9000.

Теплообменный аппарат 9 состоит из двух секций. В первой секции температуру теплоносителя поддерживали на уровне 350 К, а во втором на уровне 280 К. В первой секции были обнаружены гексафторсиликаты металлов, преимущественно железа и никеля. Во второй секции помимо гексафторсиликатов металлов были обнаружены кремнефтористоводородная кислота и диоксид кремния. ИК спектры образцов №1 и №2 приведены на рисунках 3.7 и 3.8. Элементный состав образцов №1 и 2, определённый с помощью эмиссионной спектроскопии приведён в таблице 3.8.

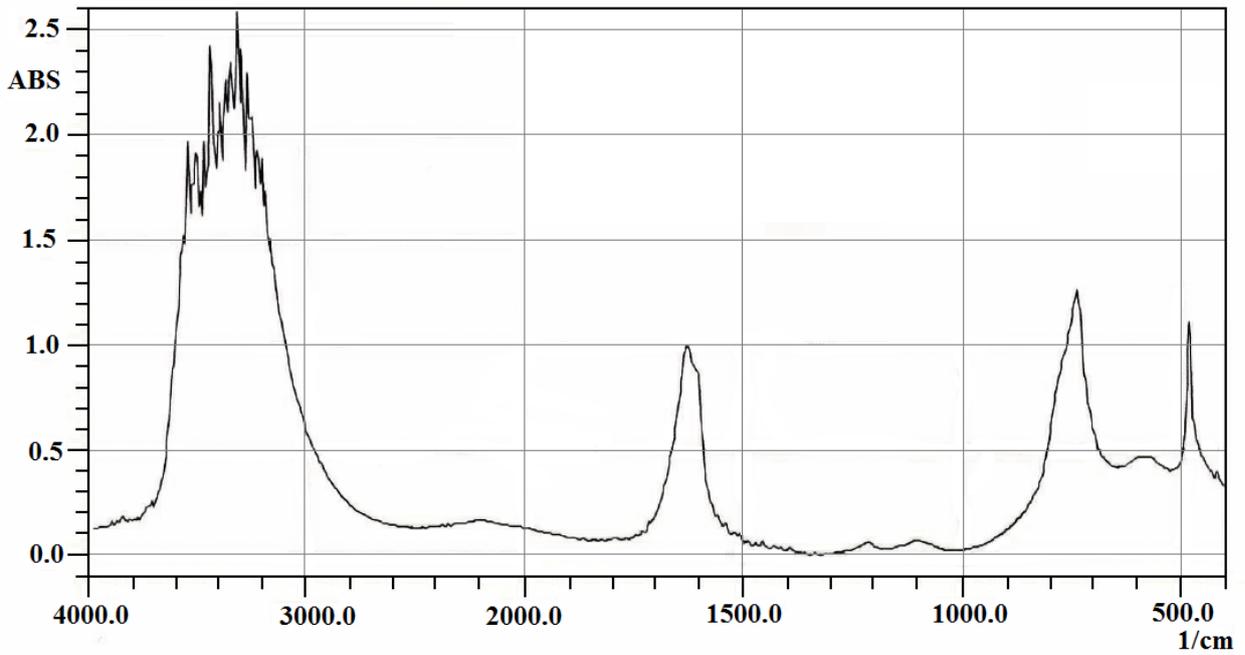


Рисунок 3.7 – ИК спектр образца №1.

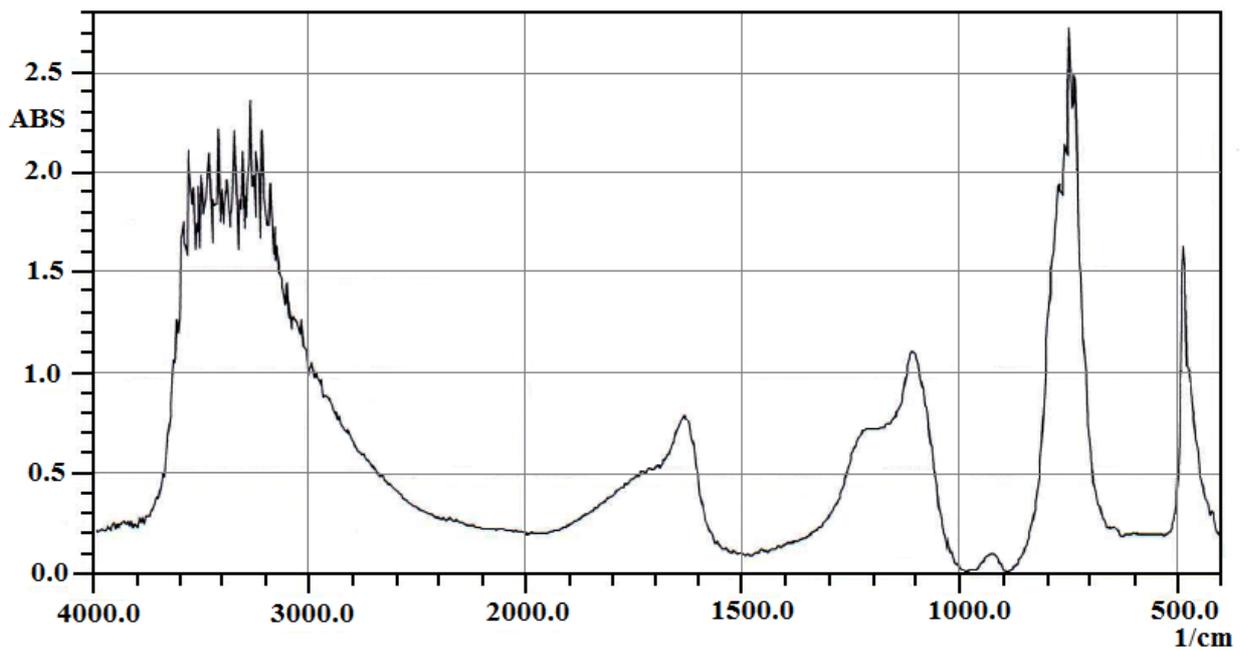


Рисунок 3.8 – ИК спектр образца №2.

В таблице 3.9 приведены молекулярные формы веществ, сконденсированных в теплообменнике, определённые с помощью ИКФС и возможные их источники.

Полученные данные позволяют предположить, что при проведении процесса (1.3) примеси в составе углеродного материала взаимодействуют с фторидом

водорода в среде продуктов реакции с образованием гексафторсиликатов металлов, кремнефтористоводородную кислоту и диоксид кремния.

Таблица 3.8 – Элементный состав вещества, сконденсированного в теплообменнике 9 установки, определённый с помощью эмиссионной спектроскопии.

Секция	Si	Fe	Ni	Cr	Cu	Ca	K	Na
1	0,32 %	9,9%	3,5 %	Менее 0,001 %	0,027%	0,039 %	Менее 0,020 %	Менее 0,060 %
2	2,3 %	Менее 0,001 %	0,22 %	Менее 0,001 %	Менее 0,001 %	0,2 %	Менее 0,020 %	Менее 0,060 %

Таблица 3.9 – Молекулярная форма кремнийсодержащих примесей, определённая с помощью ИКФС, и их возможные источники.

Примесь	Si	Fe	Ni	Cu	Ca
Возможный источник	Графит	Графит, материал реактора	Графит, чехлы термопар	Графит, форсунка	Графит
Возможное соединение	SiO ₂ , H ₂ SiF ₆ , фторсиликаты	FeSiF ₆ ·6H ₂ O T _{разл} =175°C	NiSiF ₆ ·6H ₂ O T _{разл} =185°C	CuSiF ₆ ·6H ₂ O T _{разл} =150°C	CaSiF ₆ T _{разл} =370°C

3.3.5 Характеристика состава жидких продуктов процесса

В теплообменном аппарате 10 поддерживали температуру около 220 К при давлении близком к атмосферному. Высокое время пребывания газообразного потока продуктов реакции в теплообменнике 10 обеспечивало практически полную конденсацию из потока веществ с температурой кипения выше 220 К. Сконденсированная на стенках теплообменного аппарата 10 жидкость самотеком поступала в приемную емкость 11.

Жидкость в приемной емкости 11 исследовали титриметрическим анализом оксинитратом циркония на фтор-ион в среде индикатора метилового красного. Было установлено, что жидкость в приёмной ёмкости 11 – плавиковая кислота [68].

Около 95 % фтористого водорода поданного в реактор в течение опыта собиралась в приемной ёмкости 11. Конденсацию фторида водорода и воды в теплообменниках 9 и 10 проводили при температуре порядка (минус) 60°C и давлении близком к атмосферному. На основе данных приведённых в таблице 1.5 можно сделать вывод, что практически вся вода конденсируется в теплообменниках 9 и 10 и собирается в сборниках 11, а часть фторида водорода «проскакивает» через систему конденсации. Поэтому в схеме установки был предусмотрен полипропиленовый абсорбер 14, заполненный стружкой из фторопласта-4 и водой или водным раствором калиевой щёлочи. Фторид водорода, не сконденсировавшийся в теплообменниках 9 и 10, поглощали в этом абсорбере.

По завершению эксперимента жидкость в абсорбере 14 исследовали титрованием, определяли концентрацию фторида водорода или калия. Анализ показал, что концентрация фторидов водорода или калия в жидкости после эксперимента не превышает 10 %, а около 5% от поданного фторида водорода собирается в абсорбере.

3.3.6 Характеристика состава газообразных продуктов процесса

Исследование состава газообразных продуктов процесса проводили методами газовой хроматографии и инфракрасной Фурье-спектроскопии.

Определение состава газовой фазы проводилось на хроматографе марки «Кристалл 2000М» с детектором по теплопроводности. Для анализа использовались две насадочные колонки длиной 3 м каждая с сорбентами – Рогарас Q 80/120 (для обнаружения газов – водород, азот, кислород, диоксид углерода, тетрафторметан, метан) и СаА фракция 0,25-0,40 (для обнаружения водорода, кислорода, азота и оксида углерода). Параметры измерений объемных долей входящих в состав смеси газов приведены в таблице 3.10.

Времена удерживания определялись по чистым компонентам или поверочным газовым смесям, относительные времена удерживания

рассчитывались путем деления его времени удерживания на время удерживания выбранного компонента.

Таблица 3.10 – Параметры измерений объемных долей входящих в состав смеси газов

Температура термостата колонок, °С	40
Температура термостата детектора, °С	120
Объемный расход газа-носителя (гелий), см ³ ·с ⁻¹	30
Объем сменной дозы крана-дозатора, см ³	0,125

Ориентировочные значения относительных времен удерживания для различных колонок приведены в таблицах 3.11 и 3.12. При расчете объемных концентраций компонентов используются площади пиков компонентов, метод расчет – абсолютная градуировка.

ИКФС использовали для определения концентрации в газовых образцах оксида-дифторида углерода COF₂. Для этого в пассивированную фтором никелевую ампулу 15 отбирали образцы реакционного газа без их обработки фторидом натрия. ИК спектр образца приведен на рисунке 3.9.

Таблица 3.11 – Ориентировочные значения относительных времен удерживания для колонки с сорбентом Porapak Q.

Компонент	Относительное время удерживания
H ₂	0,24
O ₂ , N ₂ , CO	0,33
CF ₄	0,46
CH ₄	0,51
CO ₂	1,00

Для ИКФС применяли прибор Shimadzu FTIR-8400S с разрешением 0,85 см⁻¹ и размерами кюветы 200×230×170 мм. В результате анализов было показано, что газообразными компонентами реакционной смеси являются метан, моно- и диоксид углерода, кислород, фторид водорода, вода и водород. Тетрафторид

углерода и другие перфторуглероды, оксид-дифторид углерода и другие оксифториды углерода в продуктах процесса обнаружены не были с точностью до 10^{-2} %.

Таблица 3.12 – Ориентировочные значения относительных времен удерживания для колонки с сорбентом цеолит СаА.

Компонент	Относительное время удерживания
H ₂	0,05
O ₂	0,18
N ₂	0,24
CO	1,00

В таблице 3.13 приведён характерный состав газовой фазы после конденсатора фтористого водорода 11.

Таблица 3.13 – Характерный состав газообразных продуктов процесса после конденсатора фторида водорода 12.

Вещество	Характерная концентрация, об.%	Способ определения	Точность определения, %
CF ₄	-	Газовая хроматография	10 ⁻²
CO	70		
CO ₂	20		
H ₂	10		
O ₂	0,5		
CH ₄	0,1		
(HF) _n	0,1 n=4	Потенциометрия	
COF ₂	-	ИКФС	

Таким образом, с помощью хроматографии и ИКФС было показано, что в условиях опыта фториды и оксифториды углерода не образуются, т.е. фторид водорода не взаимодействует с углеродом и его оксидами.

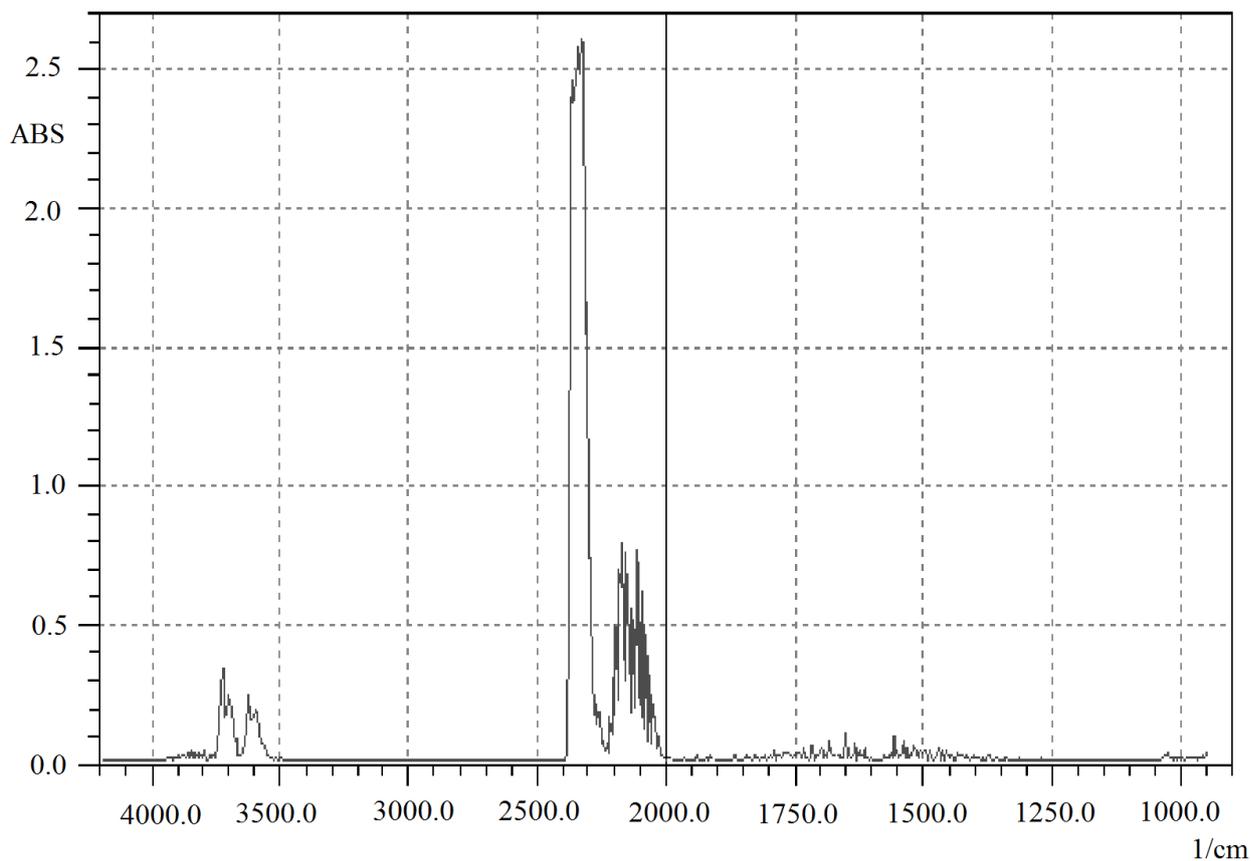


Рисунок 3.9 – ИК спектр образца.

3.4 Результаты экспериментального исследования. Глубины конверсия водяного пара.

3.4.1 Конверсия водяного пара в зависимости от массового расхода испаренного водного раствора фторида водорода

По данным полученным в ходе экспериментального исследования определяли массу воды собранную после реактора $H_2O_{\text{ВЫХ}}$. Зная массу поданной в реактор воды в составе плавиковой кислоты $H_2O_{\text{ВХ}}$ можно вычислить, насколько полно происходит разложение водяного пара в условиях процесса (1.3) и тем самым оценить целесообразность проведения процесса [69, 70].

Массу воды, поданную в реактор в течение опыта $H_2O_{\text{ВХ}}$ определяли взвешивая до и после эксперимента ёмкость 7 с плавиковой кислотой известной концентрации. Массу воды, собранную после реактора $H_2O_{\text{ВЫХ}}$ определяли взвешивая плавиковую кислоту в приемной емкости 11 и вычисляя её

концентрацию с помощью титриметрического анализа. Таким образом, зная массу воды, поданную в реактор и собранную после него можно определить степень конверсии воды на водород и оксид углерода в процессе (1.3) по формуле:

$$K_{flu} = \left(1 - \frac{H_2O_{\text{ВЫХ}}}{H_2O_{\text{ВХ}}}\right) \cdot 100\%; \quad (3.3)$$

Степень разложения водяного пара в процессе (1.3) можно определить и по газообразным продуктам реакции. Предполагая, что единственным материальным источником водорода в газообразных водородсодержащих продуктах реакции (H_2 , CH_4) является вода в составе плавиковой кислоты, а единственным материальным источником кислорода в составе газообразных кислородсодержащих продуктов реакции (CO , CO_2) является вода в составе плавиковой кислоты и кислород можно записать выражение для вычисления конверсии воды по составу газообразных продуктов реакции:

$$K_{gas} = \frac{1,125 \cdot W(O_2) \cdot (C_{H_2} + 2 \cdot C_{CH_4})}{W(H_2O) \cdot (2 \cdot C_{CO_2} + C_{CO} + 2 \cdot C_{O_2} - C_{H_2} - 2 \cdot C_{CH_4})} \cdot 100\%; \quad (3.4)$$

где W , $mg \cdot c^{-1}$, – расход соответствующих компонентов на входе в реактор; c , об.%, – концентрация соответствующих веществ в газовом потоке на выходе из реактора после конденсации воды и фторида водорода.

В работе вычисляли зависимость глубины разложения водяного пара от расхода плавиковой кислоты для различных способов установки форсунки в реактор, результаты обработки экспериментальных данных для данной зависимости приведены на рисунках 3.10 и 3.11.

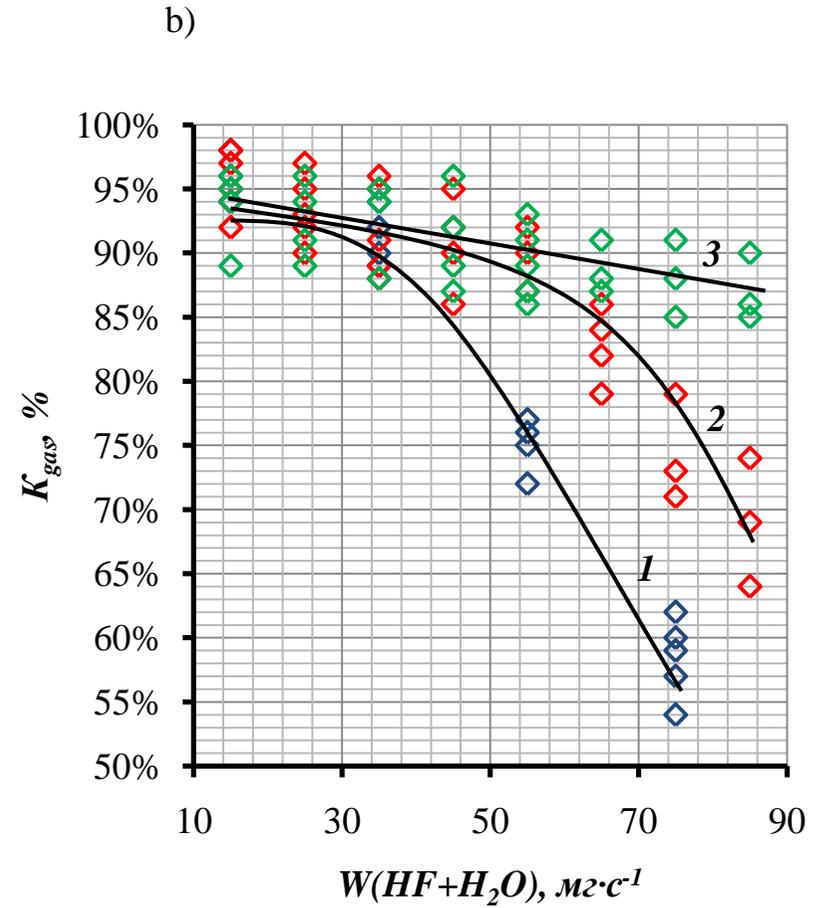
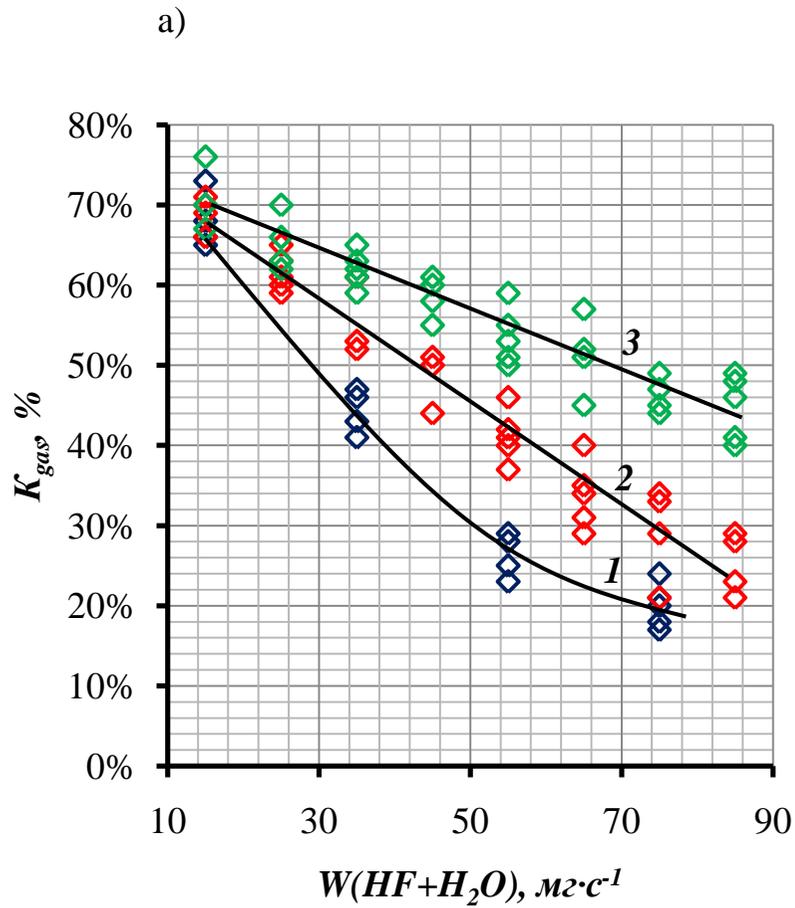


Рисунок 3.10 – Глубина конверсии водяного пара, определенная по составу газообразных продуктов процесса, в зависимости от расхода водного раствора фторида водорода;

a – положение I, *b* – положение II. 1 – $C(HF)=0$ % (вода); 2 – $C(HF)=40$ %; 3 – $C(HF)=72$ %.

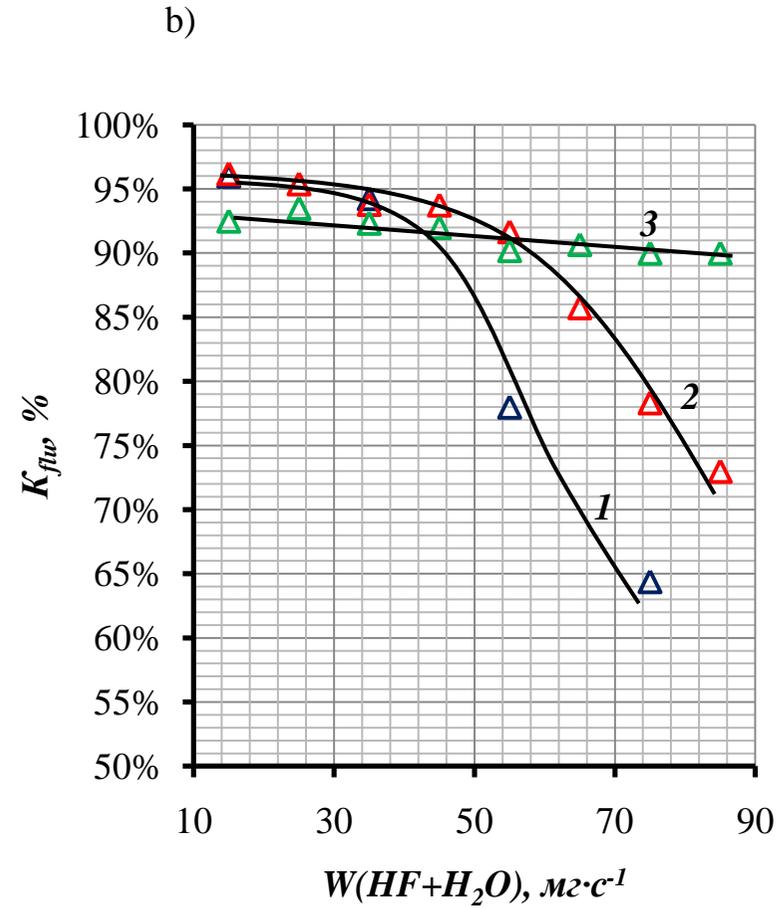
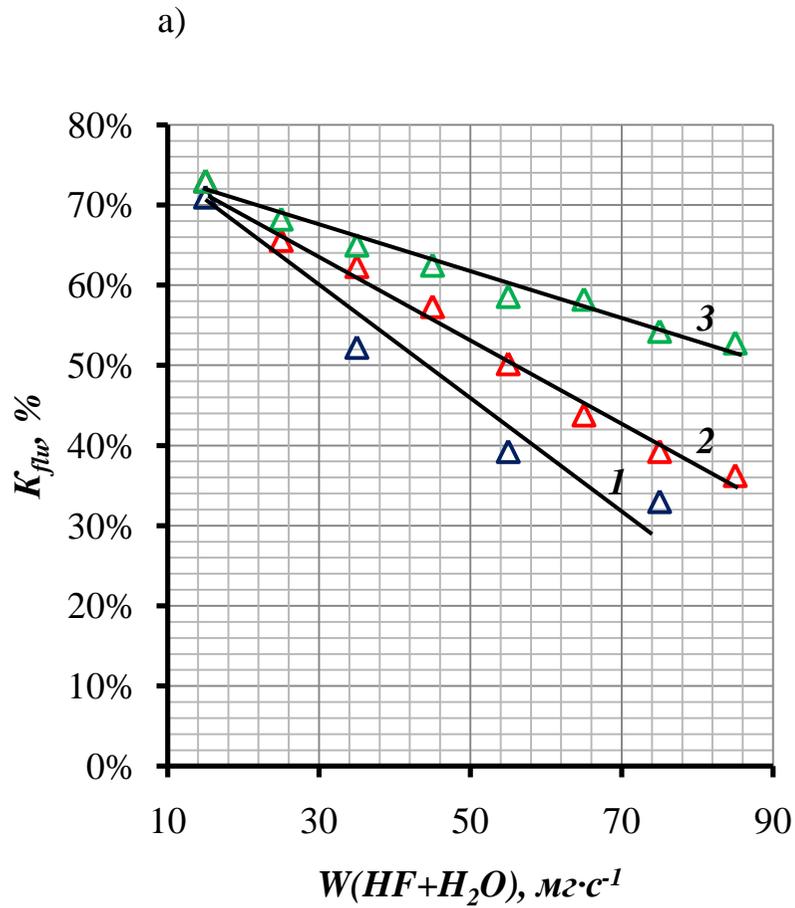


Рисунок 3.11 – Глубина конверсии водяного пара, определенная по количеству воды, собранной в приемной емкости *11*, в зависимости от расхода водного раствора фторида водорода;

a – положение I, *b* – положение II. 1 – $C(HF)=0\%$ (вода); 2 – $C(HF)=40\%$; 3 – $C(HF)=72\%$

Из приведенных рисунков следует, что глубина разложения водяного пара зависит от значений расхода плавиковой кислоты или воды. В исследуемом диапазоне расходов происходит снижение степени разложения водяного пара с ростом массового расхода плавиковой кислоты через форсунку.

Снижение степени разложения водяного пара с ростом массового расхода плавиковой кислоты характерно для обоих вариантов расположения форсунки в реактор, однако, характер кривых для этих двух случаев различается друг от друга.

При одних и тех же значениях расходов плавиковой кислоты в варианте расположения форсунки II степень разложения водяного пара примерно на 40 % превышает степень разложения водяного пара в варианте расположения форсунки I.

Так как при экспериментальном исследовании использовали углеродный материал одной марки и одного гранулометрического состава, то степень разложения водяного пара в основном зависит от температуры компонентов и от времени их контакта. При заданном расходе кислорода увеличение массового расхода плавиковой кислоты приводит к уменьшению времени контакта углеродного материала и испаренной плавиковой кислоты. Увеличение расхода кислоты приводит к снижению температуры в слое углеродного материала, так как увеличивается эндотермическое влияние РПВГ. Таким образом, увеличение массового расхода плавиковой кислоты приводит к уменьшению температуры и времени контакта компонентов, а это в свою очередь приводит к снижению степени разложения водяного пара.

Температурное распределение внутри реактора зависит от варианта расположения форсунки. В варианте II время пребывания водяного пара в области углеродной засыпки с температурой более 1000 К выше, чем в варианте I примерно на 70%. Это приводит к большим степеням разложения водяного пара в варианте расположения форсунки II при одних и тех же значениях массовых расходов плавиковой кислоты.

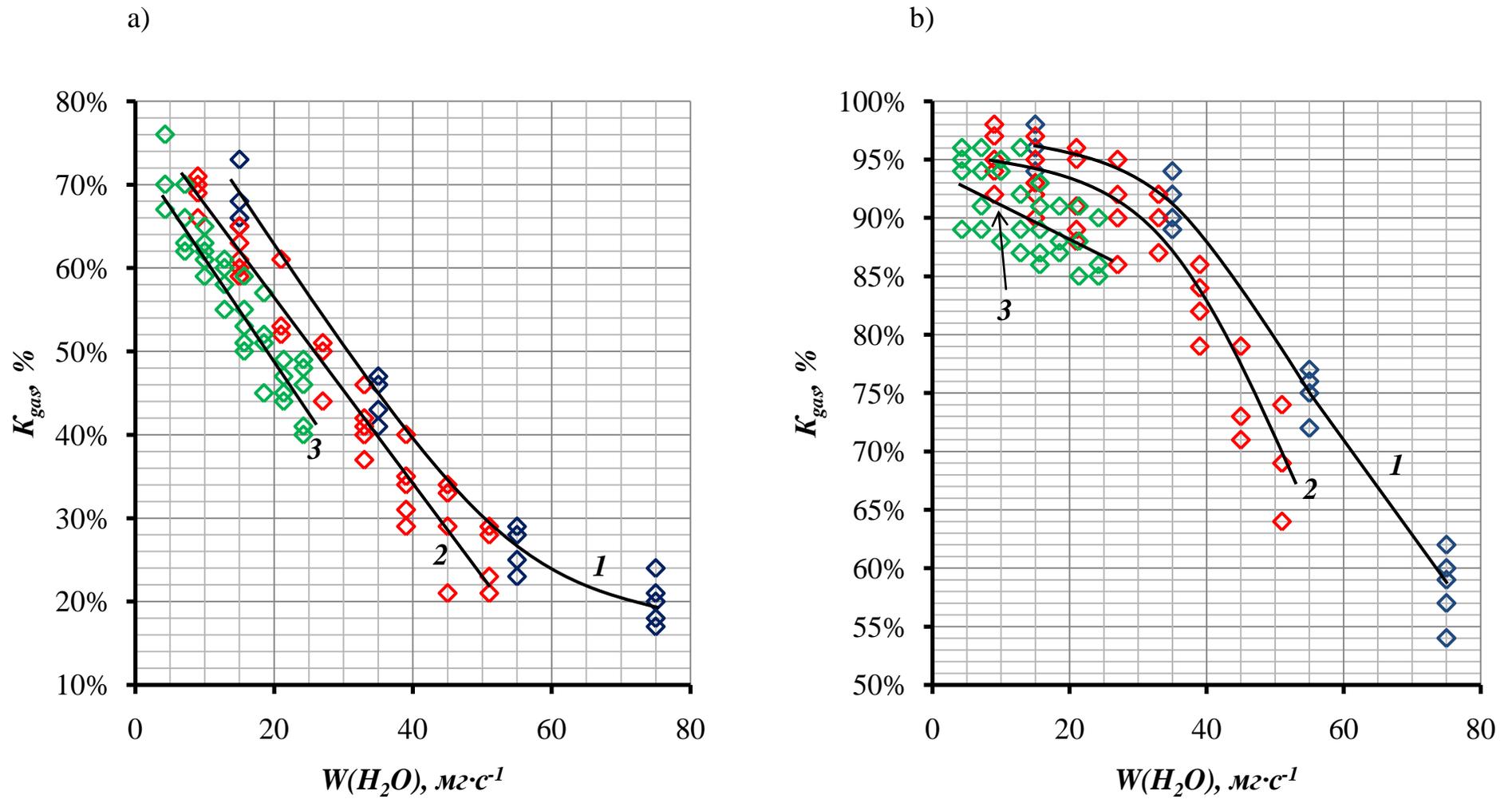


Рисунок 3.12 – Глубина конверсии водяного пара, определенная по составу газообразных продуктов процесса, в зависимости от расхода воды, подаваемой в составе раствора HF;

a – положение I, *b* – положение II. 1 – $C(\text{HF})=0\%$ (вода); 2 – $C(\text{HF})=40\%$; 3 – $C(\text{HF})=72\%$.

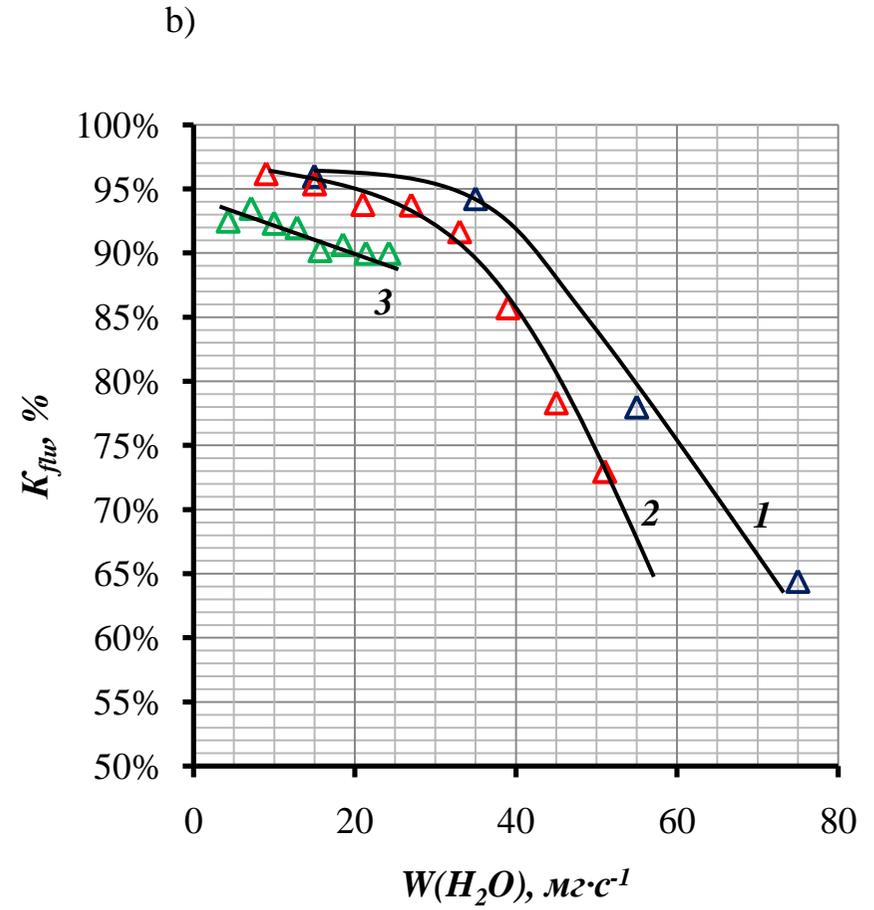
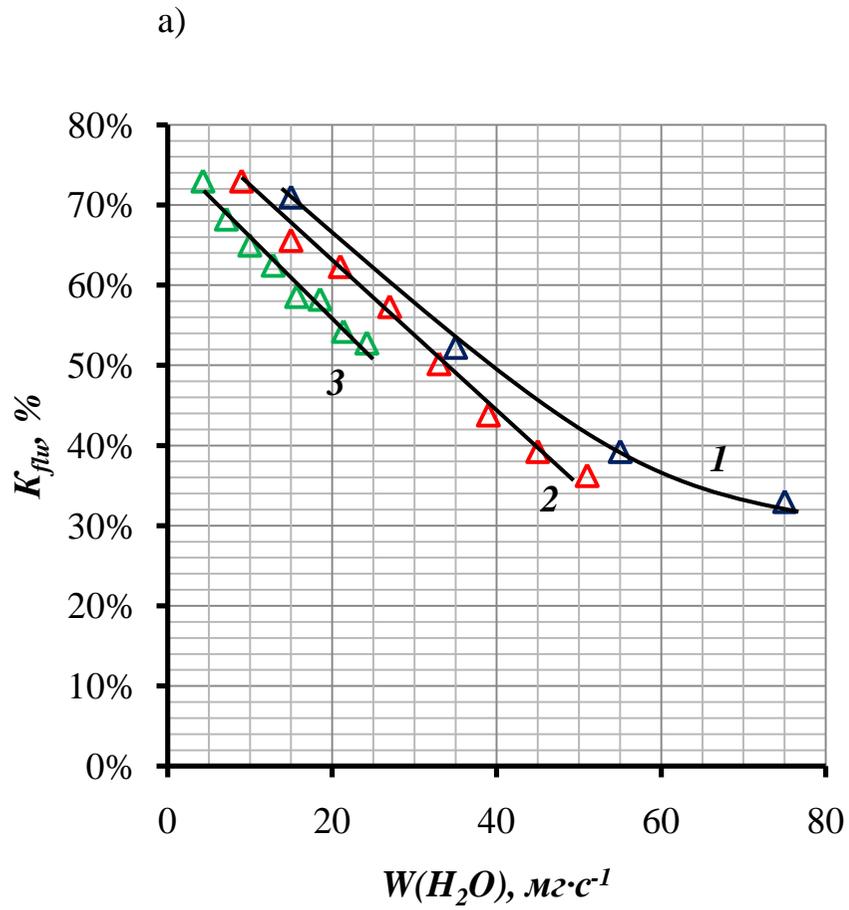


Рисунок 3.13 – Глубина конверсии водяного пара, определенная по количеству воды, собранной в приемной емкости II , в зависимости от расхода воды, подаваемой в составе раствора HF;

a – положение I, b – положение II. 1 – $C(HF)=0$ % (вода); 2 – $C(HF)=40$ %; 3 – $C(HF)=72$ %

Значения глубины конверсии водяного пара при работе с кислотой, содержащей фторид водорода в концентрации $C(\text{HF})=0\%$, $C(\text{HF})=40\%$ и $C(\text{HF})=72\%$, близки между собой. Чем выше содержание воды в кислоте, тем интенсивнее происходит снижение глубины конверсии, что, вероятно, связано с большим количеством водяного пара вступившего в эндотермическую РПВГ и снижением температуры в восстановительной зоне.

Конверсия водяного пара определенная по составу газообразных продуктов процесса K_{gas} хорошо согласуется с значениями конверсии определенной по количеству воды, собранной в приемной емкости 11. Среднее значение K_{gas} практически во всех опытах ниже, чем конверсия K_{flu} , в среднем на 5%. Вероятно, это связано с уносом мелкодисперсных капель воды из сборника 11.

Для того чтобы определить степень влияние фтористого водорода на РПВГ были построены зависимости конверсии водяного пара K_{gas} и K_{flu} от расхода воды, подаваемой в составе раствора HF. Зависимости приведены на рисунках 3.12 и 3.13. Характер полученных зависимостей позволяют утверждать, что фтористый водород не оказывает существенного влияния на РПВГ.

3.4.2 Конверсия водяного пара в зависимости от времени его пребывания в высокотемпературной области

Время контакта водяного пара и углерода в области с температурой выше 1000 К и вне кислородной зоны приблизительно оценивали по соотношению:

$$\tau = \frac{(V_{\text{ВТЗ}} - V_{\text{КЗ}}) \cdot V_{\text{МП}}}{W_{\Sigma}}; \quad (3.5)$$

где, $V_{\text{ВТЗ}}$ – объем высокотемпературной области с $T > 1000$ К, см^3 ; $V_{\text{КЗ}}$ – объем кислородной зоны, см^3 ; $V_{\text{МП}}$ – объем межзерновых пустот, %; W_{Σ} – суммарный объёмный расход газа через восстановительную область, $\text{см}^3 \cdot \text{с}$.

Величину W_{Σ} определяли с помощью соотношений:

$$W_{\Sigma} = W_{\text{CO}_2} + W_{\text{CO}} + W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{HF}} + W_{\text{H}_2}; \quad (3.6)$$

$$W_{CO_2} = W_{O_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}; \quad (3.7)$$

$$W_{CO} = \frac{K_{gas} \cdot W(HF + H_2O) \cdot (1 - C(HF))}{\rho(H_2O)^{T_2}}; \quad (3.8)$$

$$W_{H_2O} = \frac{(1 - K_{gas}) \cdot W(HF + H_2O) \cdot (1 - C(HF))}{\rho(H_2O)^{T_2}}; \quad (3.9)$$

$$W_{HF} = \frac{W(HF + H_2O) \cdot C(HF)}{\rho(HF)^{T_2}}; \quad (3.10)$$

$$W_{H_2} = \frac{K_{gas} \cdot W(HF + H_2O) \cdot (1 - C(HF))}{\rho(H_2O)^{T_2}}; \quad (3.11)$$

где W_{CO_2} – объёмный расход диоксида углерода через восстановительную зону, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; W_{O_2} – объёмный расход кислорода на входе в кислородную зону, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; T_2 – температура газового потока проходящего через восстановительную зону, для расчета предполагали $T_2=1500 \text{ K}$; T_1 – температура кислорода перед подачей в теплообменник 5, $T_1=293 \text{ K}$; W_{CO} – объёмный расход оксида углерода через восстановительную зону, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; K_{gas} – конверсия водяного пара, определенная по составу газообразных продуктов процесса; $W(HF+H_2O)$ – массовый расход водного раствора фторида водорода, $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$; $C(HF)$ – концентрация фтористого водорода в его водном растворе, %; $\rho(H_2O)^{T_2}$ – плотность водяного пара при T_2 , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; W_{H_2O} – объёмный расход водяного пара через восстановительную зону, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; W_{HF} – объёмный расход фтористого водорода через восстановительную зону, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $\rho(HF)^{T_2}$ – плотность паров фтористого водорода при T_2 , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; W_{H_2} – объёмный расход водорода через восстановительную зону, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

На рисунке 3.14 приведены значения конверсии водяного пара K_{gas} в зависимости от времени пребывания водяного пара в восстановительной зоне с температурой $T > 1000 \text{ K}$.

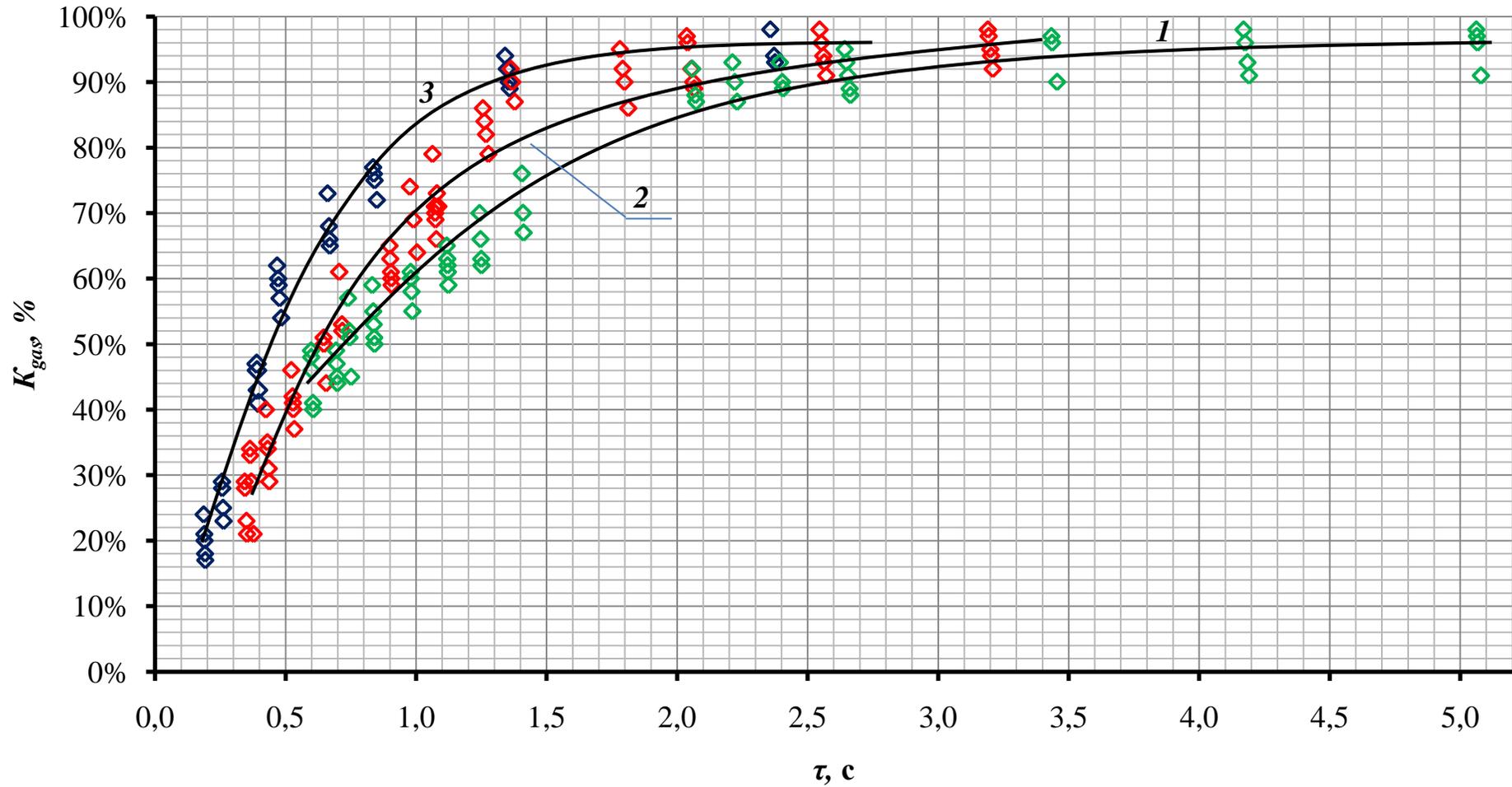


Рисунок 3.14 – Зависимости конверсии K_{gas} водяного пара при подаче испаренного водного раствора HF в высокотемпературный слой графита от времени пребывания вне кислородной зоны, в слое с температурой свыше 1000 К: 1 – $C(HF)=0\%$ (вода); 2 – $C(HF)=40\%$; 3 – $C(HF)=72\%$.

Данные приведенные на рисунке 3.14 позволяют сделать вывод, что глубина разложение водяного пара достигает значения в 90% за 1 - 3 с после начала его контакта с углеродным материалом при температуре больше 1000 К. Полученные величины времени разложения водяного пара хорошо согласуются с экспериментальными данными для реакции получения водяного газа, приведенными в литературе [15].

Концентрация плавиковой кислоты слабо влияет на время разложения водяного пара, из чего можно предположить, что фтористый водород не оказывает существенного воздействия на реакцию получения водяного газа.

3.5 Выводы по результатам экспериментального исследования

На основе проведенного лабораторного экспериментального исследования установлено следующее:

1. При заданном значении расходов кислорода равного $90 \text{ н.см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и водного раствора фторида водорода в диапазоне $15-85 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$ в стационарном слое засыпки углеродного материала с характерным размером гранулы 5 мм формируется область с температурой достаточной для проведения реакции получения водяного газа. Форма и характерный размер такой высокотемпературной области зависит от расхода компонентов и способа установки форсунки в реакторе;
2. Содержание адсорбированного и интеркалированного фторида водорода в углеродном материале, извлеченном из реактора после опыта, составляет величину около 1,5 г на 1 кг углеродного материала. Твёрдый полифторид углерода в извлечённом из реактора графите обнаружен не был;
3. В составе газообразных продуктов взаимодействия испарённого водного раствора фторида водорода с исходной концентрацией фторида водорода 40 и 71,8% с углеродом при температуре 1000-1500 К обнаружены моно- и диоксид углерода, метан, водород, фтористый водород и вода. Фториды и оксифториды углерода обнаружены не были.

4. Силикаты металлов, в основном кальция и железа, присутствующие в исходном графите, превращаются в результате проведения опыта в соответствующие гексафторсиликаты. Расход фторида водорода на этот процесс не превышает 10^{-3} грамм на 1 грамм фторида водорода, поданного в реактор;
5. Водяной пар практически полностью взаимодействует с углеродом при температуре $T > 1000\text{K}$ и времени контакта порядка 1-3 секунд. При этом концентрация исходной плавиковой кислоты практически не влияет на значение этого параметра;
6. Фторид водорода практически не оказывает влияния на скорость протекания реакции высокотемпературного восстановления воды графитом;
7. Баланс по фтористому водороду в опытах сводился с точностью до 5%.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ ПРЕДЛОЖЕННЫМ МЕТОДОМ

На основе экспериментального исследования проведенного на укрупненной лабораторной установке, было экспериментально доказана стабильность фтористый водород в условиях реакции получения водяного газа. Характерное время конверсии воды на 90 % составило 1-3 с в зависимости от концентрации кислоты. Используя данные термодинамического анализа и экспериментального исследования была разработана принципиальная схема опытно-промышленного производства мощностью 3000 тонн в год по БФВ.

4.1 Углеродный материал, рекомендуемый для промышленного применения

Углеродный материал (УМ) является основной частью материальных затрат при производстве БФВ предложенным методом, поэтому коммерческая привлекательность способа во многом определяется выбором УМ.

В настоящей работе в лабораторном исследовании в качестве углеродного материала использовали графит искусственный измельченный марки ГИИ-А с содержанием углерода 99 %. Рыночная стоимость графита ГИИ-А находится в диапазоне от 35 до 45 рублей за килограмм. Для того чтобы снизить затраты на производство БФВ в качестве углеродного материала предлагается использовать ископаемый уголь, при этом замена графита на природный уголь не должна оказывать существенное влияние на процессы происходящие в реакционной зоне и на выход целевого продукта – фтористого водорода.

Для промышленной реализации метода в качестве углеродного материала предложено использовать антрацит марки АС (6-13) производства ООО "Разрез Восточный" (ст. Евсино) стоимостью 4,9 рубля за килограмм антрацита. Показатели качества антрацита АСШ приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Показатели качества антрацита марки АСШ (0-13) производства ООО "Разрез Восточный" (ст.Евсино).

Зольность на сухое, A; %	Влага на рабочее, W; %	Летучие на сухое, V; %	Сера на сухое, S; %	Содержание углерода, C; %
<3,0%	<10%	<3,5%	<0,4%	>92%

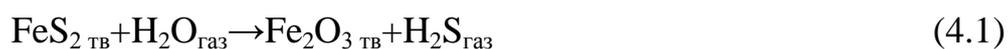
В состав антрацита входит большое количество минеральных примесей, характерный состав примесей приведен в табл.4.2.

Таблица 4.2 – Характерный состав примесей в антраците АСШ (0-13)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
50 масс. %	30 масс. %	10 масс. %	5 масс. %	5 масс. %

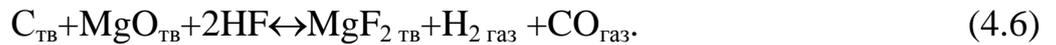
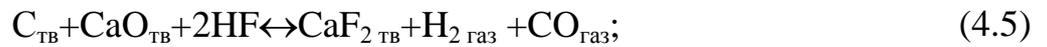
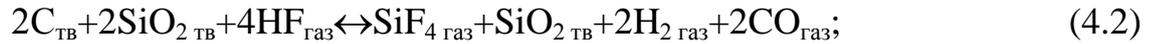
На стадии подготовки углеродного материала перед подачей его в шахту реактора из УМ целесообразно удалить влагу, летучие и серу термообработкой при $T \approx 1000$ К. Для нагрева углеродного материала до 1000 К предлагается использовать тепло сжигания в кислороде воздуха побочных продуктов реакции (1.3) – водород H₂ и оксид углерода СО. Для этого горячие продукты сжигания подают в перемешиваемый слой углеродного материала.

В составе антрацита сера находится в виде дисульфида железа FeS₂ и элементарной серы ($T_{\text{кип}}=717$ К). Дисульфид железа FeS₂ реагирует с водяным паром с образованием летучего сульфида водорода и оксида железа:



Таким образом, при пропускании водяного пара H₂O и диоксида углерода СО₂ сквозь слой углеродного материала при $T \approx 1000$ К происходит его разогрев до $T \approx 1000$ К и удаление из состава УМ серы, летучих и влаги.

При температурах, характерных для предложенного метода минеральные примеси в составе антрацита – оксиды кремния, алюминия, железа, кальция и магния могут взаимодействовать со фтористым водородом и образовывать соответствующие фториды:



Результаты расчёта изменения свободной энергии Гиббса для реакций 4.2-4.6 приведены на рисунке 4.1. Из рисунка следует, что при температурах, характерных для предложенного процесса, данные реакции протекают в прямом направлении, следовательно, термодинамически не запрещено взаимодействие фторида водорода с минеральными примесями антрацита.

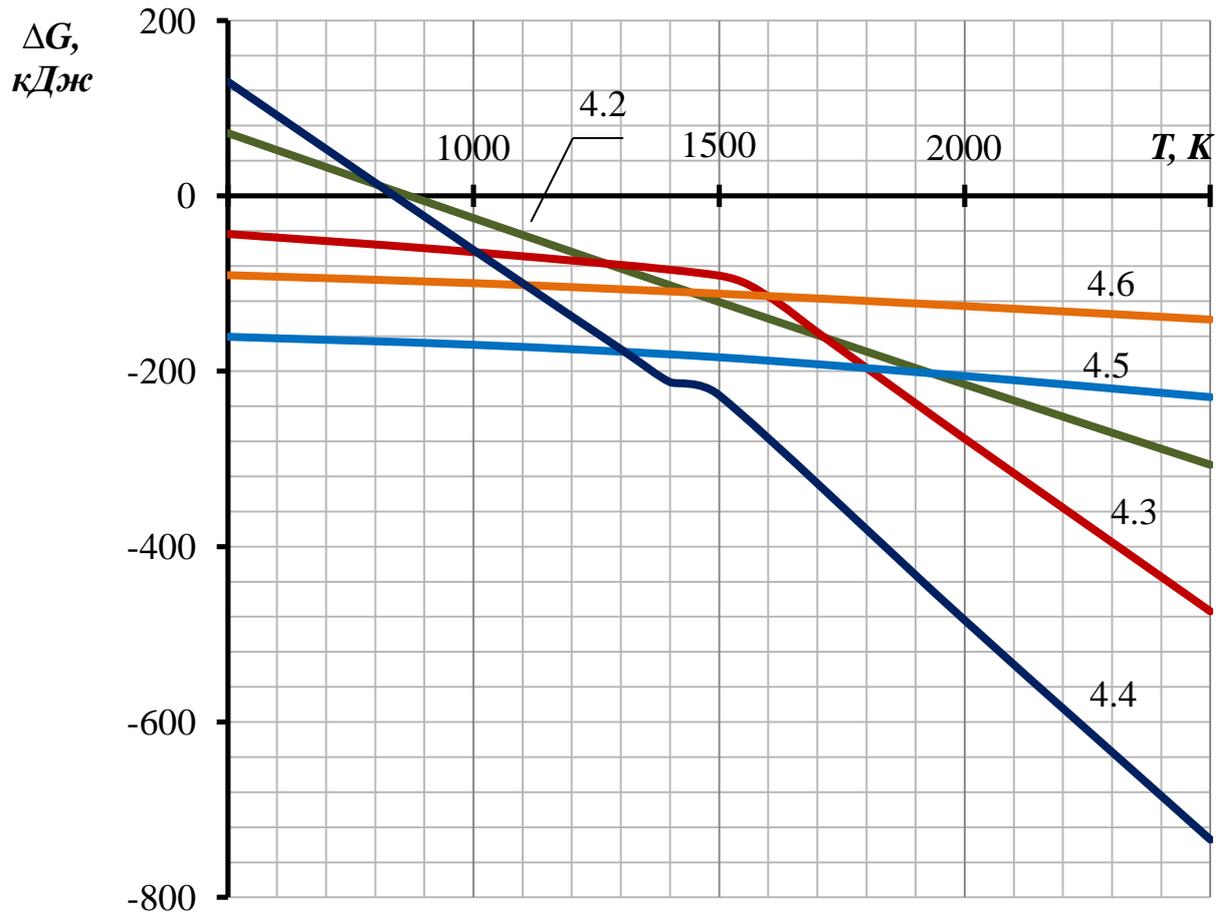


Рисунок 4.1 – Изменение свободной энергии Гиббса для реакций (4.2)-(4.6) в зависимости от температуры.

Для того чтобы оценить потери фтористого водорода при фторировании минеральных примесей антрацита были проведены расчеты термодинамически равновесных составов для каждого из компонентов примеси в условиях избытка углерода при атмосферном давлении, см. рисунки 4.2-4.4.

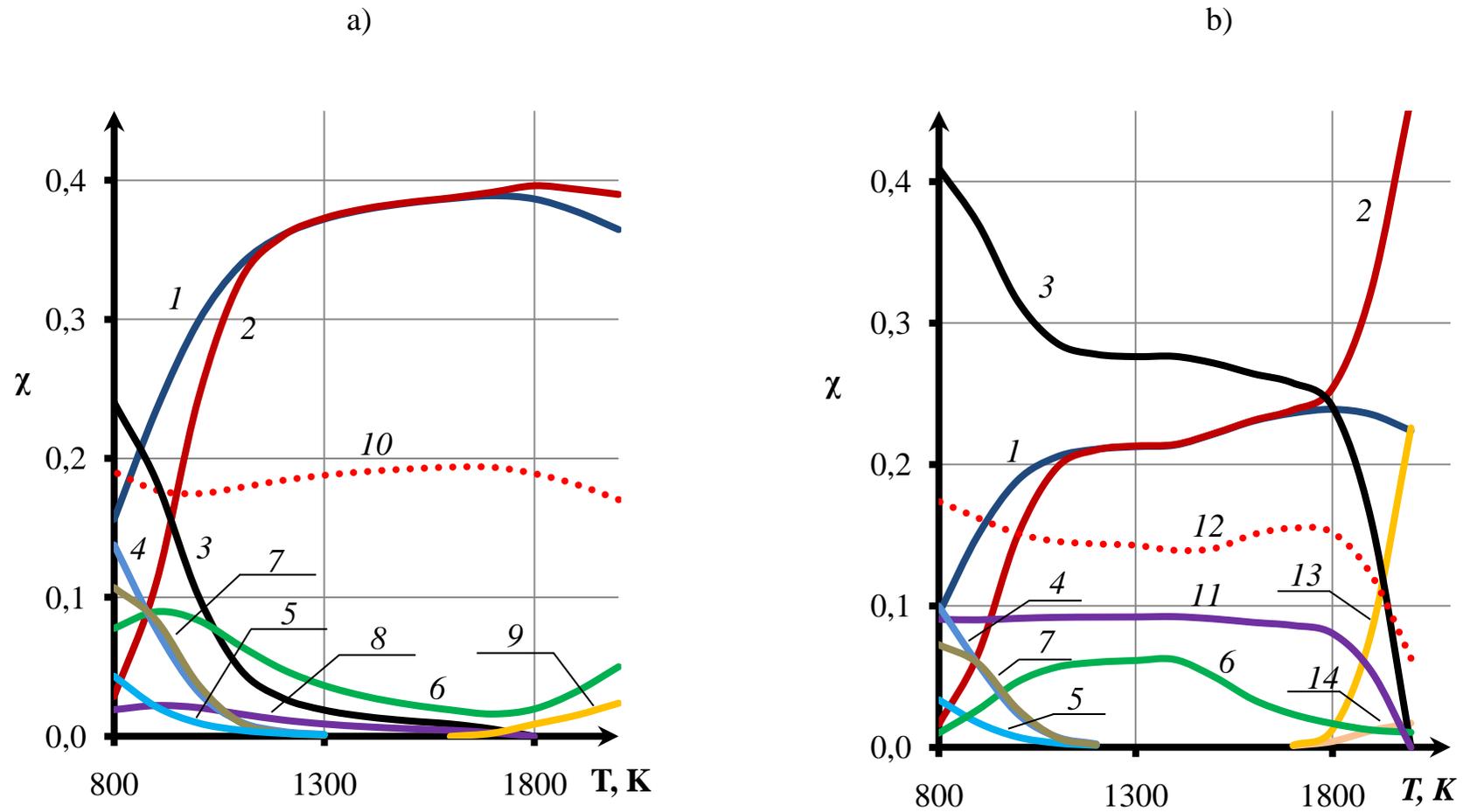


Рисунок 4.2 – Термодинамически равновесный состав веществ. а) в системе элементов 2C-Si-2O-4H-4F; б) в системе элементов 1,5C-Al-1,5O-3H-3F. 1 – H_2 ; 2 – CO; 3 – C; 4 – H_2O ; 5 – CH_4 ; 6 – HF; 7 – CO_2 ; 8 – SiO_2 ; 9 – SiF_2 ; 10 – SiF_4 ; 11 – Al_2O_3 ; 12 – AlF_3 ; 13 – AlF; 14 – AlF_2 .

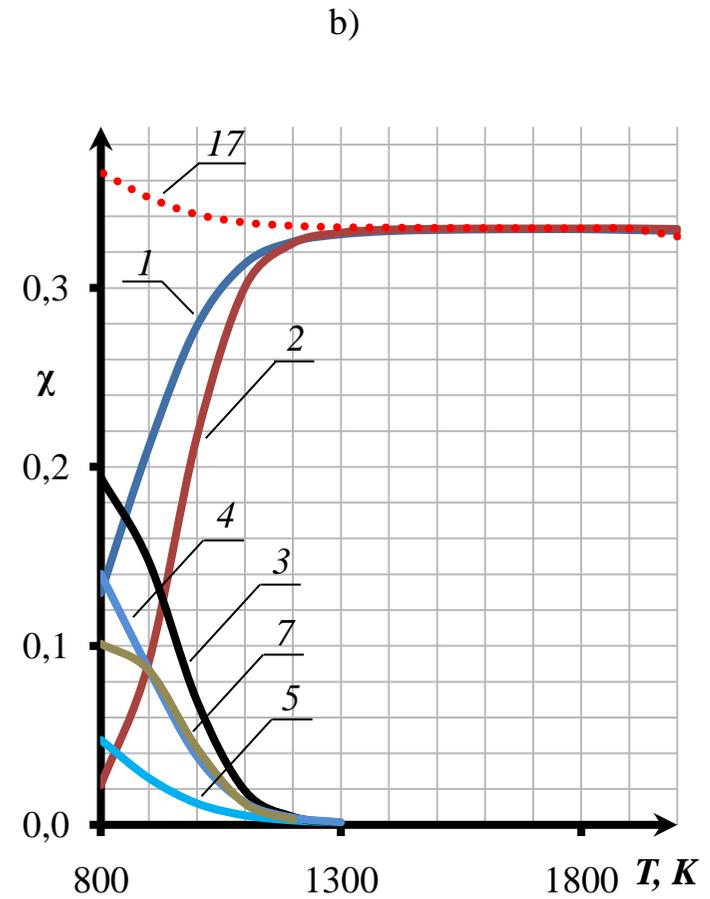
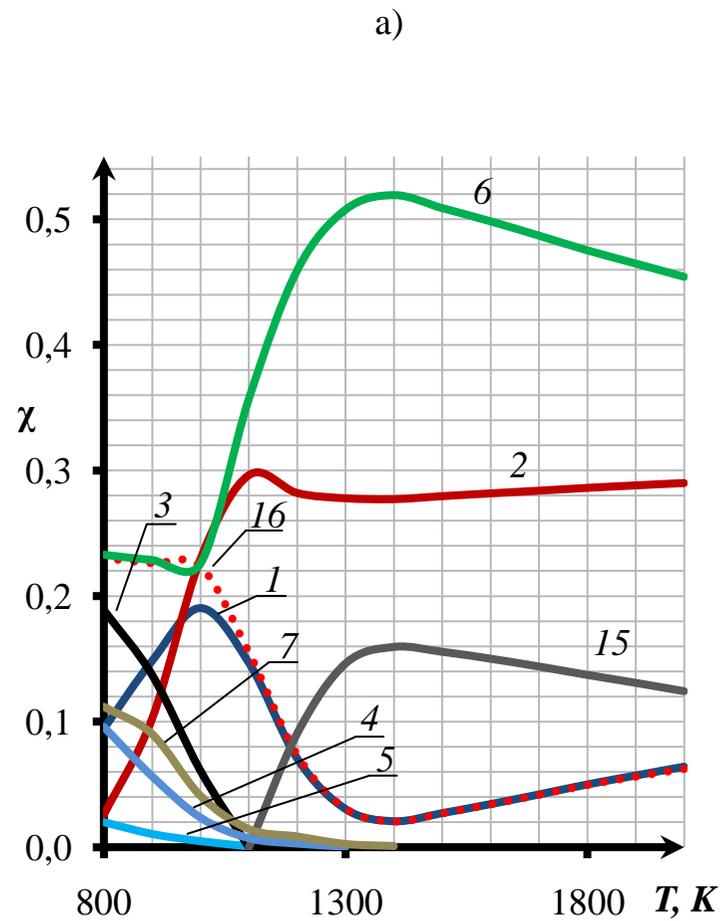


Рисунок 4.3 – Термодинамически равновесный состав веществ. а) в системе элементов 1,5C-Fe-1,5O-3H-3F; б) в системе элементов C-Ca-O-2H-2F. 1 – H_2 ; 2 – CO; 3 – C; 4 – H_2O ; 5 – CH_4 ; 6 – HF; 7 – CO_2 ; 15 – Fe; 16 – FeF_2 ; 17 – CaF_2 .

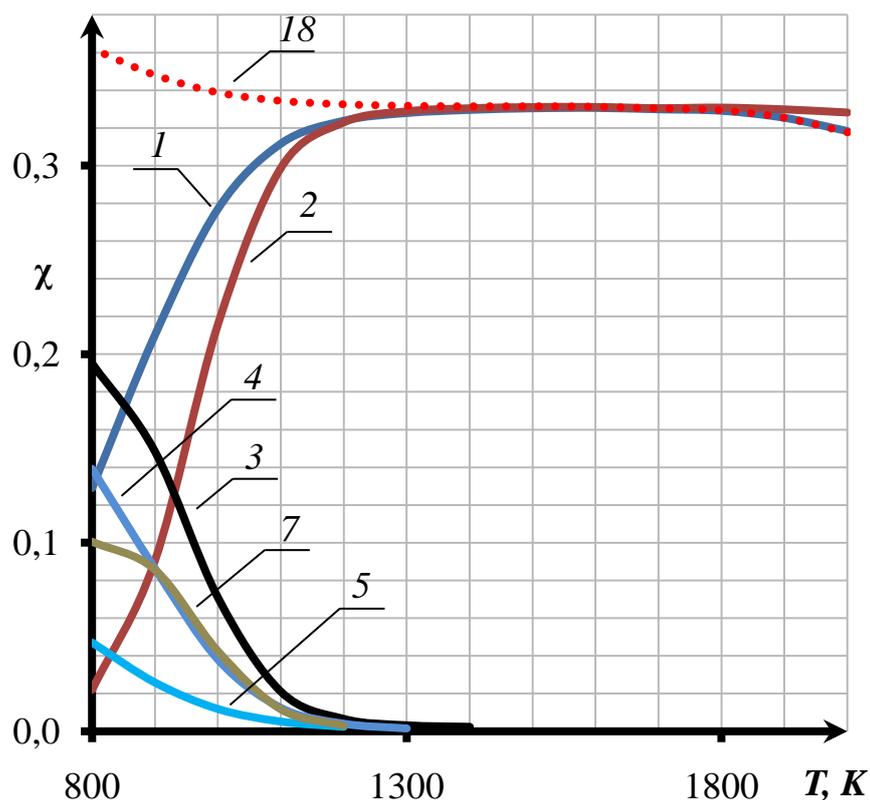


Рисунок 4.4 – Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов C-Mg-O-
-2H-2F. 1 – H_2 ; 2 – CO ; 3 – C ; 4 – H_2O ; 5 – CH_4 ; 6 – HF ; 7 – CO_2 ; 8 – MgF_2 .

Результаты расчёты равновесного состава продуктов взаимодействия минеральных примесей антрацита со фтористым водородом при избытке углерода и атмосферном давлении показали, что при температуре, при которой равновесие РПВГ сдвинуто вправо ($T > 1100$ K) оксиды железа, кремния и алюминия фторируются частично, а магния и кальция полностью. При фторировании оксида железа может образовываться элементное железо.

На основе результатов расчёта термодинамически равновесных составов, см. рисунки 4.2 – 4.4, была определена зависимость массы фторида водорода, расходуемого на фторирование оксидов минеральных примесей, отнесенная к массе примеси, m_{HF} от температуры рис. 4.5.

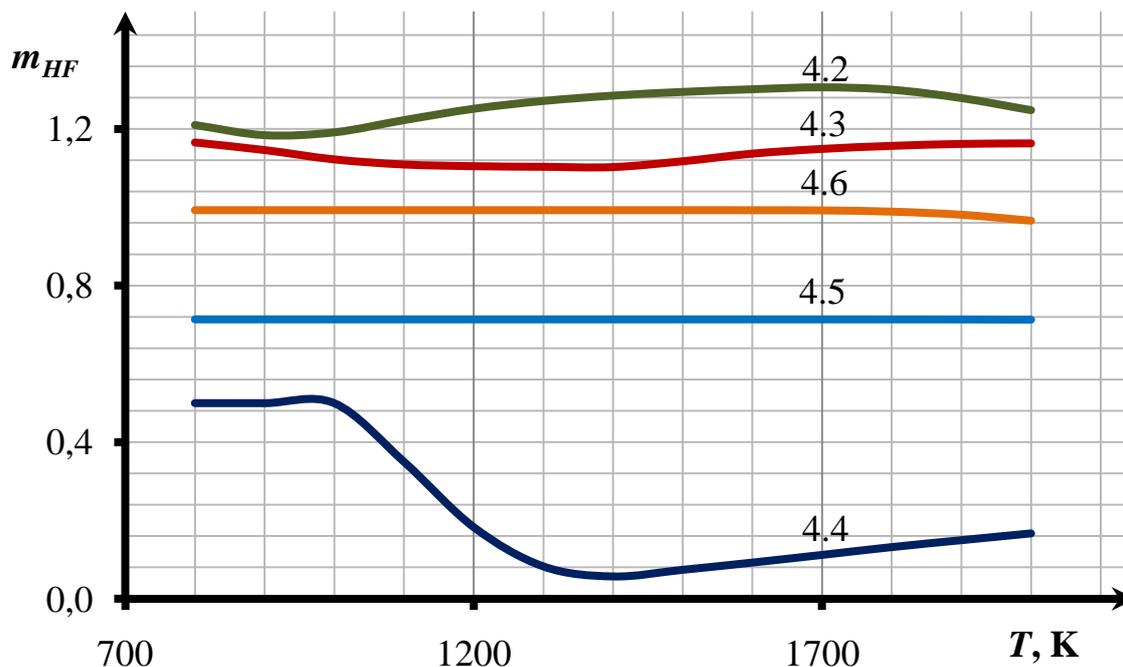


Рисунок 4.5 – Масса фторида водорода, расходуемого на фторирование оксидов минеральных примесей, отнесенная к массе примеси в зависимости от температуры.

Из результатов расчета следует, что, несмотря на то, что оксиды кальция и магния фторируются полностью, они оказывают меньшее влияние на потери фтористого водорода, чем оксиды кремния и алюминия. Массовые потери фтористого водорода m_{HF} при фторировании оксида железа резко снижаются при увеличении температуры выше 1100 К, m_{HF} для других минеральных примесей слабо зависит от температуры.

Для промышленной реализации предложенного метода рекомендуется использовать УМ с низким содержанием оксидов кремния и алюминия в составе минеральных примесей.

В результате взаимодействия фтористого водорода и минеральных примесей антрацита могут образовываться тугоплавкие фториды – MgF_2 и CaF_2 , среднеплавкие – AlF_3 , FeF_2 и летучий фторид – SiF_4 , см. таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Теплофизические свойства минеральных примесей антрацита и их фторидов

Элемент	Si		Al		Fe		Ca		Mg	
	SiO ₂	SiF ₄	Al ₂ O ₃	AlF ₃	Fe ₂ O ₃	FeF ₂	CaO	CaF ₂	MgO	MgF ₂
T _{пл} , К	1983	183	2317	1548*	1839	>1273	2845	1676	3073	1642
T _{кип/возг(*)} , К	2503	208	3253		2260	1373	3123	2806	3873	2512

Тетрафторид кремния можно рассматривать как товарный продукт для микроэлектроники [1]. Элементное железо, непрореагировавшие оксиды кремния, железа и алюминия, тугоплавкие фториды кальция и магния будут покидать зону реакции в виде твердого шлака в нижней части реактора.

Среднеплавкие фториды алюминия и железа имеют относительно невысокие температуры кипения и, вероятно, будут покидать реакторный узел в газообразном состоянии вместе с остальными продуктами реакции. Целесообразно выделить из потока продуктов реакции AlF₃ и FeF₂ для дальнейшей их переработки в пламени кислорода и метана с целью получения фторида водорода по схемам:



На рисунке 4.6 приведены результаты расчетов термодинамически равновесных составов в системе элементов Al-F-C-H-O и Fe-F-C-H-O при соотношении атомов, соответствующем схемам 4.7-4.8, атмосферном давлении и в диапазоне изменения температуры 800-2000 К.

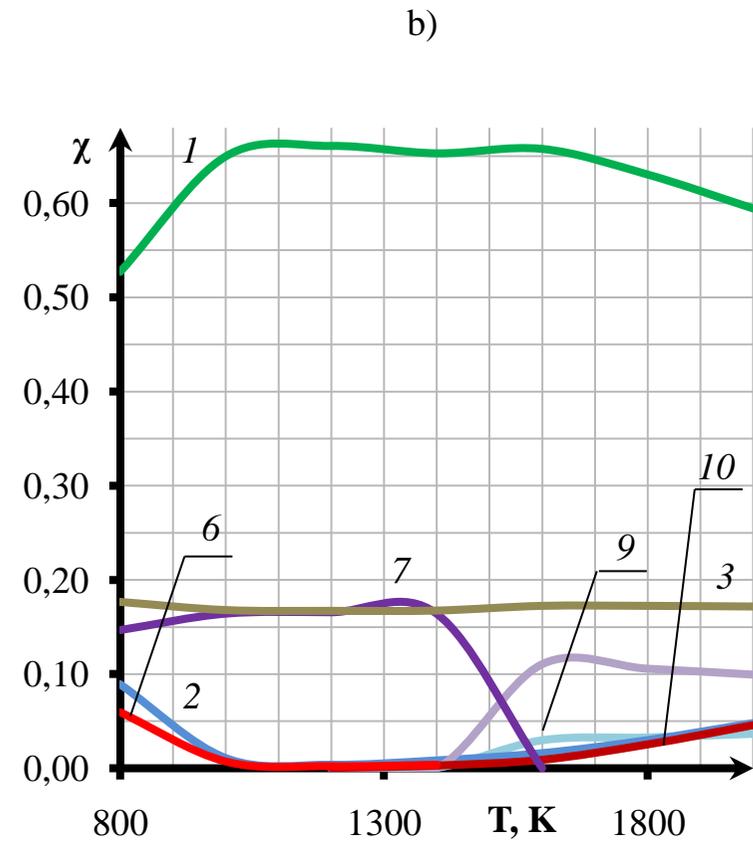
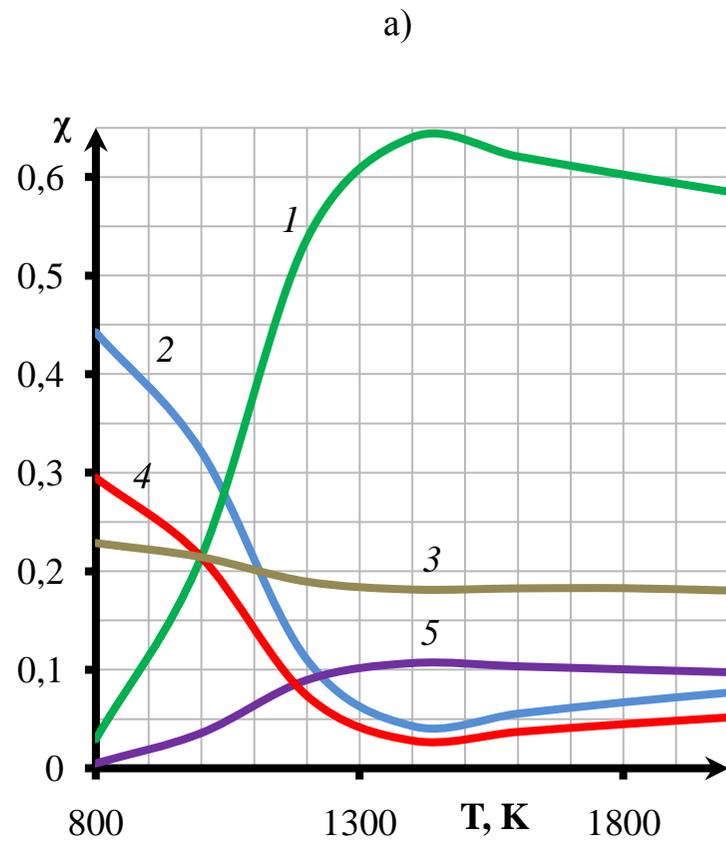


Рисунок 4.6 – Термодинамически равновесный состав веществ. а) в системе элементов Al-3F-0,75C-3H-3O; б) в системе элементов Fe-2F-0,5C-2H-2,5O. 1 – HF; 2 – H₂O; 3 – CO₂; 4 – AlF₃; 5 – Al₂O₃; 6 – HF; 7 – Fe₂O₃; 8 – Fe₃O₄; 9 – O₂; 10 – FeF₂.

Из результатов расчёта следует, что в выбранных системах при температуре выше 1300 К основным фторсодержащим веществом в термодинамически равновесном составе является фторид водорода и переработка фторидов алюминия и железа в пламени водородсодержащего топлива и кислорода с получением их оксидов и фторида водорода возможна.

4.2 Схема реактора для опытно-промышленной установки получения фторида водорода из плавиковой кислоты предложенным методом

Для промышленной реализации метода получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде предложено использовать стандартный слоевой газификатор углерода компании “Lurgi” с твердым шлакоудалением [71].

Характерные размеры реактора определяли, исходя из массовых расходов компонентов процесса при заданной производительности установки, учитывая при этом необходимое время пребывания компонентов процесса в реакционной области для полной конверсии водяного пара.

Для производства 3000 тонн БФВ необходимо затратить 7050 тонн 40 об.% плавиковой кислоты. Если количество рабочих часов установки задать как 7800 часов в год, то массовый расход плавиковой кислоты составит $251 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$ или $107 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$ фторида водорода и $144 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$ воды. Для проведения РПВГ необходимо чтобы расход углерода составлял $96 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$.

Чтобы разогреть компоненты исходной смеси до 1500 К с учетом теплового эффекта эндотермической РПВГ необходимо дополнительно затратить $55 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$ углерода и $147 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$ кислорода.

При условии, что водяной пар полностью разлагается углеродом с образованием водорода и оксида углерода, а диоксид углерода образуется при взаимодействии углерода и кислорода, массовый расход продуктов реакции

составит: оксид углерода $W_{CO}=224 \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$, диоксид углерода $W_{CO_2}=202 \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$, водород $W_{H_2}=16 \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ фтористый водород $W_{HF}=106 \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$.

С учетом межзерновых пустот углеродного материала, объемного расширения продуктов реакции при их нагреве до 1500 К и при времени контакта углерода и водяного пара 2 секунды объём засыпки углеродного материала должен составить 11,8 м³.

Для промышленной реализации метода был выбран реактор “Lurgi” объемом 19,2 м³, высотой 8 м и внутренним диаметром 1,75 м, приведенный на рисунке 4.7. В нижней части реактора расположена вращающаяся колосниковая решетка 10, изготовленная из сплава 06ХН28МДТ. Сверху над колосниковой решеткой находится равномерно распределенный слой или зона шлака. Вращаясь, колосниковая решетка способствует поступлению избыточного количества золы в бункер для сбора твердых отходов через затвор 2. Выше зоны шлака находится кислородная зона, высота которой определяется выражением [72]:

$$l_{К.з.} = (5,5 - 6,5) \cdot d_{частиц.УМ} = 70 - 100 \text{ мм}; \quad (4.9)$$

где $d_{частиц.УМ}$ – характерный диаметр частицы углеродного материала, мм.

За кислородной зоной следует восстановительная зона, высота которой определяется выражением [72]:

$$l_{В.з.} = \frac{W_{\Sigma} \cdot \tau}{S_{сеч.реактора} \cdot V_{М.П.}} = 483 \text{ см} = 4830 \text{ мм}; \quad (4.10)$$

где W_{Σ} – суммарный объёмный расход газа через восстановительную область, см³·с⁻¹; τ – время контакта водяного пара и углерода вне кислородной зоны, с; $S_{сеч.реактора}$ – площадь поперечного сечения шахты реактора, см²; $V_{МП}$ – объём межзерновых пустот, %.

Подача испаренной плавиковой кислоты и кислорода в зону реакции осуществляется через термостатированную форсунку введенную сквозь колосниковую решетку так, чтобы поток фторида водорода не контактировал с колосниковой решёткой.

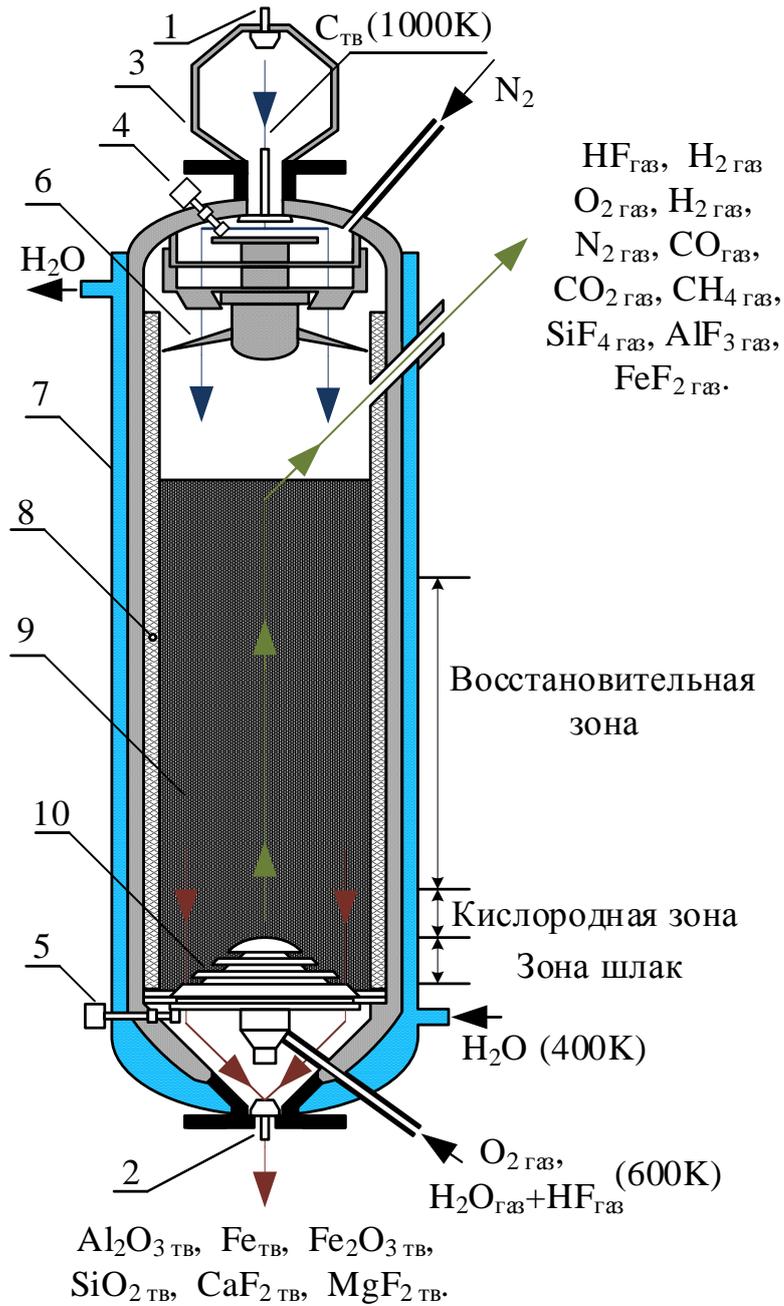


Рисунок 4.7 – Схема реактора для промышленной реализации предложенного метода.

1 – секторный затвор углеродного материала; 2 – секторный затвор; 3 – бункер с углеродным материалом; 4 – привод распределителя; 5 – привод колосниковой решетки; 6 – распределитель углеродного материала; 7 – рубашка охлаждения; 8 – футеровка из CaF_2 ; 9 – стационарный слой углеродного материала; 10 – колосниковая решетка.

Через систему затворов исходный углеродный материал из обогреваемого бункера с углеродным материалом 3 подают на охлаждаемый вращающийся

распределитель углеродного материала б, который равномерно распределяет углеродный материал по объему реактора.

Для защиты распределителя углеродного материала от влияния коррозионно-активного фторида водорода в верхней части реактора предусмотрена подача инертного газа – азота, что способствует образованию инертной газовой “подушки” в области распределителя б.

Газообразные продукты реакции, состоящие преимущественно из HF, H₂O, H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, SiF₄, AlF₃ и FeF₂ покидают реактор через технологическое отверстие в его верхней части. Твердые продукты процесса покидают реактор в виде золы состоящей из Al₂O₃, Fe, Fe₂O₃, SiO₂, CaF₂ и MgF₂ – продуктов фторирования минеральных примесей углеродного материала.

Конструкционные элементы реактора выполнены из коррозионно-стойкой стали марки 06ХН28МДТ. Допустимая температура для сплава 06ХН28МДТ в среде фтористого водорода 500°С, что значительно ниже температуры в зоне реакции. Поэтому для защиты конструктивных элементов реактора от коррозионно-активных веществ шахта реактора изнутри облицована керамикой, инертной ко фтористому водороду. В качестве материала футеровки используют фторид кальция CaF₂, так как в диапазоне изменения температуры характерном для реакционной области фторид кальция остается инертным по отношению ко фториду водорода.

Толщину слоя керамической футеровки δ_1 выбирали таким образом, чтобы тепловой поток через футерованную стенку реактора не превышал 5 % от тепловыделения в реакторе за счет реакции горения углерода в кислороде. На поверхности внутренней стенки футеровки температура составляла 1100 К – минимальная температура, при которой равновесие РПВГ сдвинуто вправо. Внешней стенка реактора омывается водой с температурой 372 К, см. рисунок 4.8. Толщина стенки реактора δ_2 составляет величину 30 мм.

Надежные данные о теплопроводности теплоизоляционных материалов на основе CaF₂ в литературе отсутствуют. В [73] приведены данные о

коэффициентах теплопроводности монокристаллов CaF_2 и основных элементов теплоизоляционных материалов – SiO_2 , Al_2O_3 и MgO .

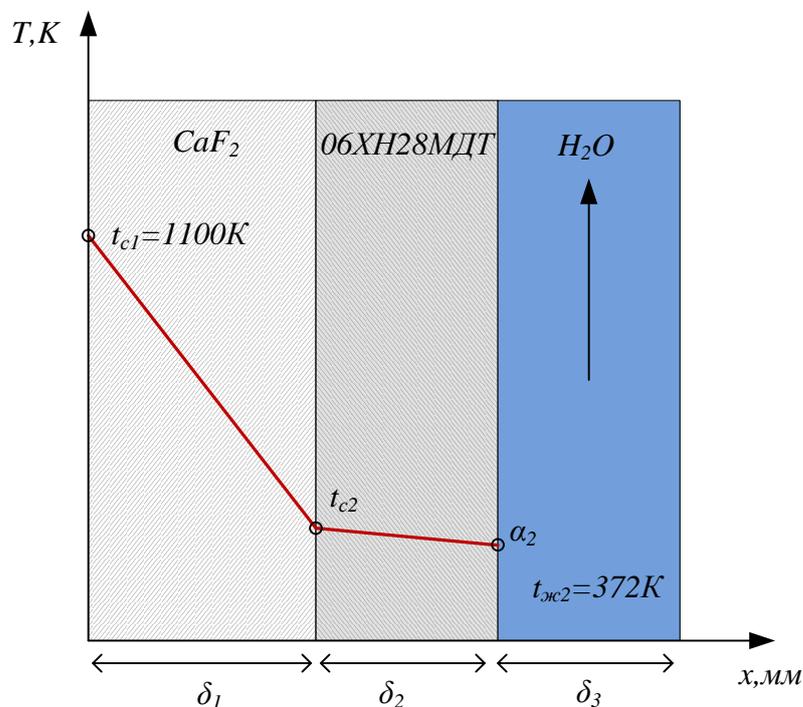


Рисунок 4.8 – Футеровка из керамики CaF_2 .

На рисунке 4.9 приведены зависимости коэффициентов теплопроводности для монокристаллов CaF_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и MgO от температуры. Из приведенных зависимостей следует, что коэффициенты теплопроводности монокристаллов CaF_2 и SiO_2 схожи, в среднем теплопроводность SiO_2 выше, чем у CaF_2 на 14 %.

Несущественное отличие в теплопроводности монокристаллов SiO_2 и CaF_2 позволяет предположить, что коэффициент теплопроводности для теплоизоляционного материала на основе CaF_2 не будет существенно отличаться от коэффициента теплопроводности силикатного кирпича на основе SiO_2 . Поэтому для оценки толщины футеровки δ_1 из CaF_2 значение её теплопроводности принимали на уровне $\lambda_1 = 0,62 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что соответствует среднеинтегральному коэффициенту теплопроводности для силикатного кирпича в диапазоне изменения температуры от 372 К до 1100 К.

Тепловыделение в реакторе за счет реакции горения углерода в кислороде составляет величину порядка 1,8 МВт, при выбранных размерах реактора и тепловых потерях в 5% тепловой поток в стенку реактора составляет 3,4 кВт·м⁻².

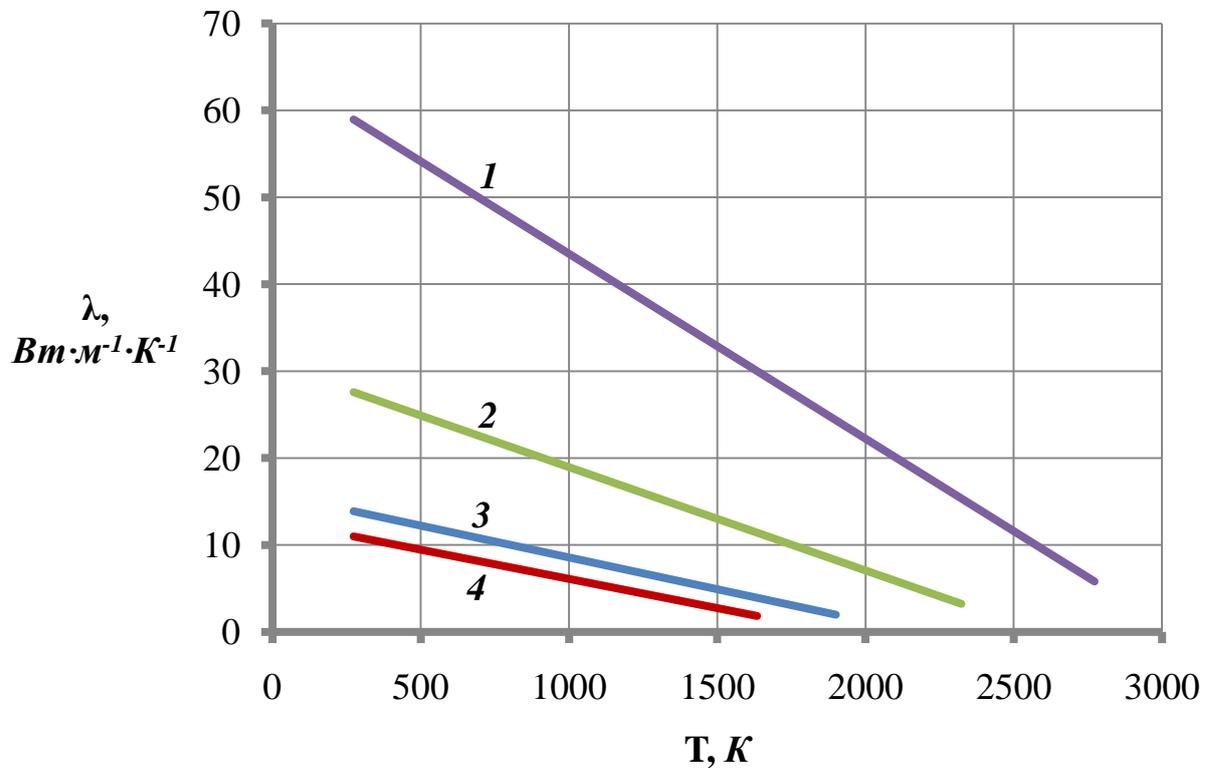


Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента теплопроводности монокристаллов от температуры:

1 – MgO; 2 – Al₂O₃; 3 – SiO₂; 4 – CaF₂.

Решая систему уравнений

$$q = \frac{(t_{c3} - t_{c1})}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}}, \quad (4.11)$$

$$q = \alpha_2(t_{c3} - t_{e1}), \quad (4.12)$$

$$Nu = 0,023Re^{0,8}Pr^{0,4}, \quad (4.13)$$

вычисляли толщину огнеупорной и кислотостойкой керамики из CaF₂ δ_1 , которая составила 100 мм.

В работе рассмотрен также случай, когда внутренняя поверхность шахты реактора не футерована. В этом случае в процессе работы реактора на внутренней поверхности шахты и на прилегающих частицах углеродного материала сконденсируется летучий AlF_3 ($T_{\text{возг}} = 1548 \text{ K}$), образуя защитный слой, см. рисунок 4.10. При этом теплопередача будет осуществляться в основном через газовые сегменты между частицами AlF_3 и углерода, а не через поверхность контакта частиц. Теплопроводность образовавшихся газовых сегментов зависит от теплофизических свойств газов, образующих такие сегменты. Смесь газа, находящаяся в межзерновых пустотах, будет состоять из газообразных продуктов реакции – HF , H_2 , CO , H_2O , CO_2 . Коэффициент теплопроводности газовой смеси характерного состава будет равен $\lambda_l \approx 0,1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а толщина слоя δ_l , при которой теплотери составят 5 % – 20 мм.

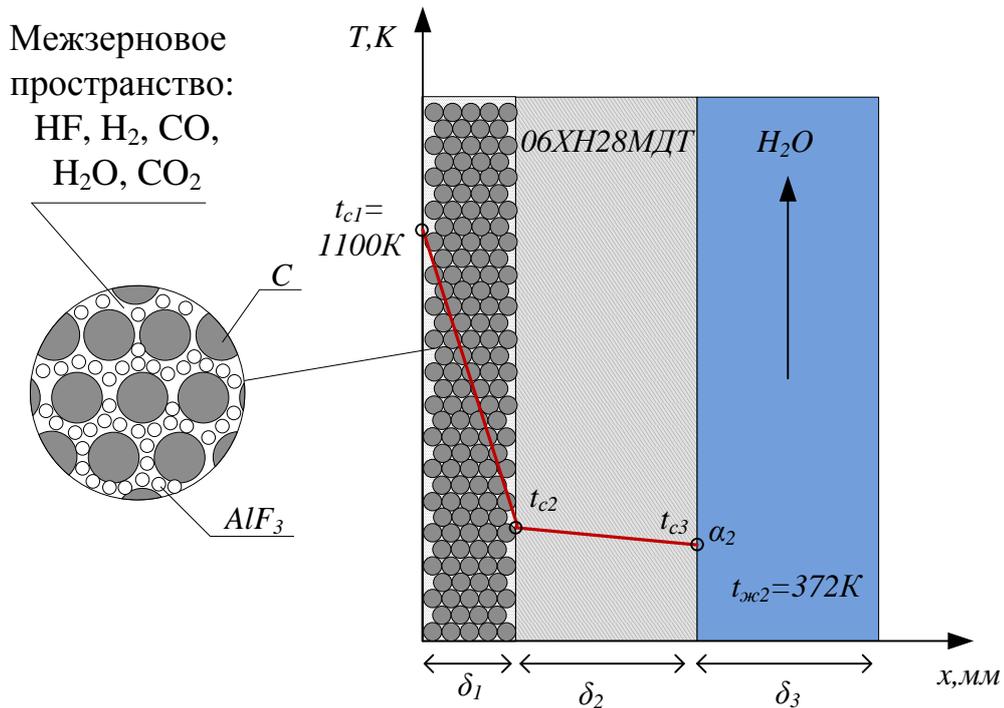


Рисунок 4.10 – Защитный слой из конденсата AlF_3 .

Таким образом, реализация метода получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде предложена с использованием стандартного газификатор “Lurgi” FBDB. Конструкционные элементы реактора выполнены из кислотостойкой стали марки 06ХН28МДТ, а шахта реактора защищена керамикой из дифторида кальция.

4.3 Рекомендации по схеме опытно-промышленной установки для реализации промышленной технологии по переработке водных растворов фторида водорода с целью увеличения его концентрации

На основе термодинамического анализа процесса и экспериментальных данных, полученных при лабораторном исследовании на укрупненной пилотной установке, была разработана принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки по получению фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде. Схема установки приведена на рисунке 4.11. Основными узлами установки являются:

- 1) узел подготовки компонентов;
- 2) реакторный узел;
- 3) узел отделения твёрдой фазы фильтрованием потока;
- 4) узел конденсации фторида водорода и воды;
- 5) узел адсорбции фторида водорода фторидом натрия;
- 6) узел получения БФВ ректификацией;
- 7) узел сжигания монооксида углерода и водорода.

4.3.1 Узел подготовки и подачи компонентов

Узел подготовки и подачи компонентов предназначен для испарения и нагрева исходных компонентов до заданной температуры и их подачи в реакторный узел для проведения процесса по реакции (1.3). Для разогрева

исходных веществ используют тепло, выделившееся за счет сжигания в кислороде воздуха продуктов процесса – смеси водорода и оксида углерода. Узел состоит из следующего технологического оборудования, см. рисунок 4.11:

- 1) Обогреваемый шнек подготовки углеродного материала, поз. 1;
- 2) Обогреваемый дозировочный бункер углеродного материала, поз. 2;
- 3) Электрический двигатель, поз. 3;
- 4) обогреваемый шнек дозатор углеродного материала, поз. 4;
- 5) ёмкость с исходным раствором фторида водорода в воде, поз. 5;
- 6) дозировочный насос для плавиковой кислоты, поз. 6;
- 7) испаритель-перегреватель водного раствора фторида водорода, поз. 7;
- 8) адсорбционная установка получения кислорода из воздуха, поз. 8;
- 9) нагреватель кислорода, поз. 9.

В шнеке 1 разогревают исходный углеродный материал до температуры 1000 К. Для этого, в направлении противоположному потоку углеродного материала подают газовую смесь продуктов сжигания монооксида углерода и водорода, состоящую в основном из водяного пара и диоксида углерода при температуре порядка 1000 К. В результате чего углеродный материал нагревается до температуры около 1000 К и из него в газообразном состоянии удаляют серу S, воду H_2O , азот N_2 , водород H_2 , кислород O_2 и летучие C_nH_m .

Далее углеродный материал поступает в дозировочный бункер 2, стенки которого обогревают потоком диоксида углерода и водяного пара. Из бункера 2 углеродный материал поступает в обогреваемый шнек-дозатор 4. Нагрев шнека дозатора 4 осуществляют подачей потока диоксида углерода и водяного пара при температуре около 1000 К в рубашку обогрева.

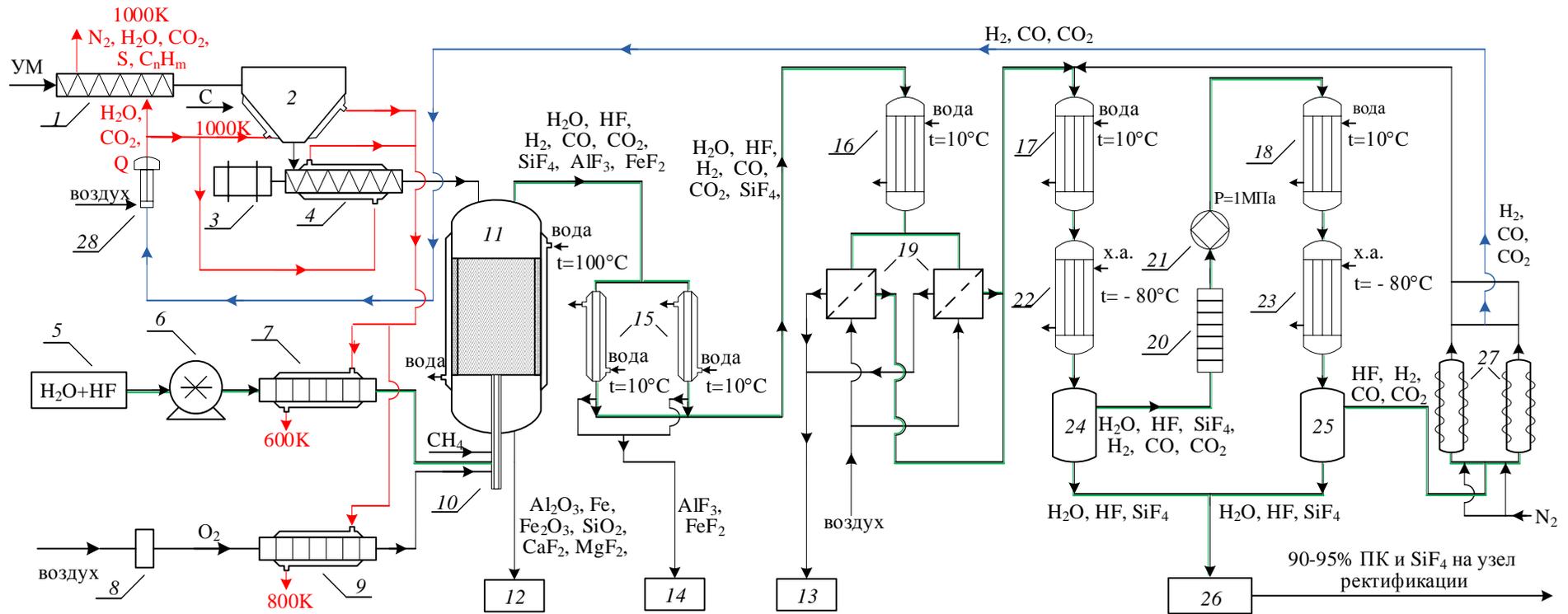


Рисунок 4.11 – Принципиальная схема опытно-промышленной установки

1 – шнек подготовки УМ; 2 – дозировочный бункер; 3 – электродвигатель; 4 – шнек-дозатор; 5 – ёмкость с ПК; 6 – дозировочный насос для ПК; 7 – испаритель перегреватель; 8 – установки получения O_2 из воздуха; 9 – нагреватель O_2 ; 10 – форсуночный блок; 11 – реактор; 12, 13 – ёмкость для сбора твёрдых отходов; 14 – ёмкость для сбора AlF_3 и FeF_2 ; 15 – конденсатор AlF_3 и FeF_2 ; 16-18 – кожухотрубный теплообменник; 19 – металлокерамические фильтры; 20 – электрический нагреватель; 21 – компрессор; 22-23 – конденсатор плавиковой кислоты; 24-25 – сборник ПК; 26 – приёмная ёмкость ПК; 27 – адсорберы с NaF ; 28 – устройство для сжигания CO и H_2 .

Водный раствор фторида водорода с помощью дозирующего насоса 6 поступает из ёмкости с раствором 5 в испаритель-перегреватель 7, в котором плавиковая кислота испаряется и нагревается до температуры 600 К. Далее испаренные вода и фторид водорода подают в форсунку-распределитель 10. Кислород поступает в форсунку-распределитель 10 через нагреватель 9, в котором газ нагревают до температуры 800 К.

Испаритель-перегреватель водного раствора фторида водорода 7 представляет собой теплообменник типа “труба в трубе” выполненный из стали марки 06ХН28МДТ. Нагреватель кислорода 9 представляет собой кожухотрубный теплообменник. Температуры компонентов выбраны с точки зрения обеспечения механической прочности и коррозионной стойкости элементов оборудования.

4.3.2 Реакторный узел

Назначение реакторного узла – проведение процесса (1.3) при температуре порядка 1100-1500 К. Реакторный узел состоит из форсуночного блока-распределителя газовых потоков 10 специальной конструкции, химического реактора 11 и сборника твердых отходов 12. Назначение форсуночного блока 10 – подача компонентов и формирование зоны реакции определённой конфигурации. Реактор представляет собой вертикальный цилиндр, снабжённый рубашкой охлаждения для поддержания температуры стенки реактора при температуре 372 К. Схема реактора приведена в п. 4.2.

Для формирования высокотемпературной зоны реакции при пуске реактора используют подачу в углеродную засыпку метана CH_4 и кислорода O_2 . Далее смесь воспламеняют с помощью запального устройства и поддерживают расходы метана и кислорода в течение 100 с. После этого подачу метана прекращают, а подачу кислорода продолжают, затем включают подачу испарённой плавиковой кислоты.

Образующиеся по реакциям (4.5) и (4.6) фториды кальция CaF_2 и магния MgF_2 , непрофторированные оксиды алюминия Al_2O_3 , железа Fe_2O_3 , кремния SiO_2 , а также элементное железо будут покидать реактор в твердом состоянии в виде

шлака через вращающуюся колосниковую решетку химического реактора *11* в сборник твердых отходов *12*.

Образующиеся по реакциям (4.2)-(4.4) фториды кремния SiF_4 , железа FeF_2 и алюминия AlF_3 при температуре выше 1550 К находятся в газообразном состоянии и будут покидать реактор вместе с продуктами целевого процесса (5) – водородом H_2 , диоксидом углерода CO_2 , монооксидом углерода CO , метаном CH_4 , водяным паром H_2O и фтористым водородом HF .

4.3.3 Узел отделения твёрдой фазы конденсацией и фильтрованием потока

Узел отделения твёрдой фазы конденсацией и фильтрованием потока состоит из следующего технологического оборудования, см. рисунок 4.11:

1. приёмная ёмкость для сбора твёрдых отходов продувки металлокерамического фильтра – мелкодисперсного углерода, фторидов алюминия AlF_3 и железа FeF_2 , поз 13;
2. приёмная ёмкость для сбора фторидов алюминия AlF_3 и железа FeF_2 , поз. 14;
3. конденсатор фторидов алюминия AlF_3 и железа FeF_2 , поз. 15;
4. кожухотрубный теплообменник для предварительного охлаждения потока, поз. 16;
5. металлокерамический фильтр, поз. 19;

Газовый поток после реактора *11* направляют в конденсатор *15*, где от потока отделяют фториды алюминия AlF_3 и железа FeF_2 , конденсирующиеся на стенках *15*. Накопившиеся в конденсаторе *15* фториды металлов периодически удаляют из *15* с помощью пневматического вибратора и собирают в ёмкости *14* для дальнейшей их переработки с целью получить фтористый водород.

Далее газовый поток охлаждают в теплообменнике *16* до температуры 100-150°C и подают на никелевый керамический фильтр *19*, где происходит отделение углеродной пыли.

По истечении регламентного времени проводят пневматическую регенерацию металлокерамического фильтра 19.

4.3.4 Узел конденсации фторида водорода, воды и тетрафторида кремния

Для конденсации из газового потока фторида водорода HF, воды H₂O и тетрафторида кремния SiF₄ используют следующее технологическое оборудование, см. рисунок 4.11:

1. кожухотрубный теплообменник для охлаждения потока, поз. 17;
2. кожухотрубный теплообменник для охлаждения потока при давлении порядка 1 МПа, поз. 18;
3. электрический нагреватель потока, поз. 20;
4. компрессор мембранный, поз. 21;
5. кожухотрубный теплообменник для конденсации фторида водорода, воды и тетрафторида кремния при давлении близком к атмосферному, поз. 22;
6. кожухотрубный теплообменник для конденсации фторида водорода, воды и тетрафторида кремния при давлении порядка 1 МПа, поз. 23;
7. приемная ёмкость смеси фтористого водорода, воды и тетрафторида кремния с каплеотбойником, поз. 24;
8. приемная ёмкость смеси фтористого водорода, воды и тетрафторида кремния с каплеотбойником, давление порядка 1 МПа, поз. 25;
9. приёмная ёмкость смеси фтористого водорода, воды и тетрафторида кремния, поз. 26.

В теплообменнике 17 газовый поток охлаждают до температуры 280 К. В теплообменнике 22 фтористый водород, вода и тетрафторид кремния конденсируются при температуре 190 К и давлении, близком к атмосферному. Далее газовый поток через каплеотбойник и нагреватель поступает в мембранный компрессор. После компримирования поток вновь охлаждают в теплообменнике 18 и направляют в теплообменник 22, температура 200 К, давление 1 МПа.

4.3.5 Узел адсорбции фторида водорода фторидом натрия

Узел адсорбции фторида водорода фторидом натрия состоит из двух параллельно установленных адсорберов с гранулированным фторидом натрия 27, работающих поочередно, см. рисунок 4.11. Адсорберы 27 нейтрализуют поток фтористого водорода проскочившего через узел конденсации.

Адсорбентом является гранулированный фторид натрия производства АО «СХК» по ТУ 2154-027-07622928-2000. Движение газа реализуют в вытеснительном режиме так, чтобы в нижней по потоку части адсорбера всегда находился слой свежего фторида натрия толщиной не менее 10 см. В этом случае остаточная концентрация фторида водорода в выходном потоке менее 0,1 ppm. Температуру в адсорбере поддерживают на уровне 40 °С, чтобы не допустить плавления образующихся гидрофторидов натрия.

Для десорбции фтористого водорода из гранулированного фторида натрия предусмотрена система электрического обогрева корпуса адсорбера. Десорбированный поток фторида водорода направляют в теплообменник 17.

4.3.6 Узел получения безводного фторида водорода ректификацией

Узел получения БФВ ректификаций предназначен для переработки смеси фторида водорода с концентрацией порядка 93%, воды и гексафторкремниевой кислоты. Узел состоит из следующего технологического оборудования, см. рисунок 4.11:

1. ректификационная колонна по отделению смеси воды H_2O и фторида водорода HF (40 масс.%) от потока фторида водорода HF и тетрафторида кремния SiF_4 ;
2. ректификационная колонна по отделению тетрафторида кремния SiF_4 от фтористого водорода HF ;
3. сборник безводного фторида водорода;
4. сборник тетрафторида кремния.

Жидкая смесь фторида водорода HF (порядка 93%), воды H₂O (порядка 5%) и гексафторкремниевой кислоты (порядка 2,5%) поступает на насадочно-тарельчатую колонну, где в качестве высококипящего компонента выступает азеотропный водный раствор фторида водорода, а в качестве низкокипящих компонентов – фторид водорода и тетрафторид кремния. Азеотропный водный раствор фторида водорода подают в ёмкость с исходным раствором фторида водорода в воде 5, а фторид водорода и тетрафторид кремния направляют на ректификационную колонну для разделения HF и SiF₄. В колонне в качестве высококипящей фракции выступает фторид водорода, который поступает в сборник конечного продукта по ГОСТ 14022-88. В качестве низкокипящей фракции выступает тетрафторид кремния, который направляют в сборник тетрафторида кремния для дальнейшей реализации.

Конфигурация узла получения БФВ ректификацией аналогична узлу получения БФВ ректификацией при производстве БФВ сернокислотным разложением флюорита, который действует АО “СХК”, г. Северск.

4.3.7 Узел сжигания монооксида углерода и водорода

Узел состоит из следующего технологического оборудования:

1. огнепреградитель;
2. газодувка высокого давления;
3. устройство сжигания монооксида углерода CO и водорода H₂ в кислороде воздуха, поз. 28.

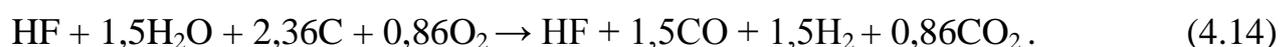
Поток, поступающий из узла адсорбции фторида водорода фторидом натрия, через огнепреградитель направляют в устройство сжигания монооксида углерода CO и водорода H₂ в кислороде воздуха 19, представляющий собой туннельную горелку. Воздух в устройство подают с помощью газодувки высокого давления. После сжигания смеси поток продуктов направляют в централизованную систему очистки для нейтрализации следов тетрафторида кремния SiF₄ и фторида водорода HF и на рассеивание, а тепло, выделившееся при сжигании, используют для подогрева углерода, водного раствора фторида водорода и кислорода.

Газовый поток после шнека I направляют в централизованную систему очистки газовых выбросов.

4.3.8 Расходные коэффициенты по основному сырью и рекуперация тепла при переработке водного раствора фтористого водорода

Для разложения воды плавиковой кислоты по реакции (1.1) необходим 1 моль углерода на 1 моль воды. Однако, как было сказано выше, реакция (1.1) является эндотермической и для поддержания температуры в зоне реакции на уровне 1500 К необходимо подавать в зону реакции кислород. Это приводит к увеличению расходного коэффициента по углероду. Поэтому предложено использовать тепло, выделяющееся при сжигании продуктов реакции – моноокси углерода и водорода – для нагрева входных потоков компонентов: углерода до 1000 К, кислорода до 800 К, а плавиковой кислоты до 600 К с учётом теплового эффекта парообразования.

В этом случае в реакторе необходимо сжечь такое количество углерода, чтобы входящие компоненты были нагреты от указанной начальной температуры до 1500 К, был скомпенсирован расход тепла на реакцию получения водяного газа, при этом кондуктивные и радиационные потери тепла в реакторе оцениваются в 10 %. Эти условия выполняются при следующем соотношении компонентов:



Таким образом, расходный коэффициент по углероду составляет ориентировочно 1,42, а по кислороду 1,38. Эти значения необходимо уточнять при проведении экспериментов на опытно-промышленной установке.

Расходные коэффициенты фторидов минеральных примесей углеродного материала представлены в табл.4.4.

Тетрафторид кремния SiF_4 может быть реализован как товарный продукт для нужд микроэлектроники. Фториды алюминия AlF_3 и железа FeF_2 могут быть переработаны в пламени кислородсодержащего окислителя и

водородсодержащего топлива с получением фтористого водорода HF. Фторида кальция CaF₂ и магния MgF₂ являются фторсодержащими отходами производства и направляются на полигон хранения отходов.

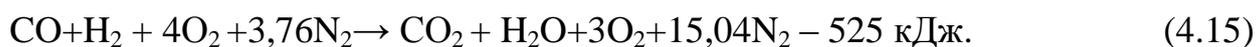
Таблица 4.4 – Расходные коэффициенты фторидов примесей

Соединение	$K_{HF}, \text{кг} \cdot \text{т}^{-1}$	$m, \text{тонн}$
SiF ₄	28,4	110
AlF ₃	14,7	28
FeF ₂	0,3	2
CaF ₂	1,6	9
MgF ₂	2,2	10

Тетрафторид кремния SiF₄ может быть реализован как товарный продукт для нужд микроэлектроники. Фториды алюминия AlF₃ и железа FeF₂ могут быть переработаны в пламени кислородсодержащего окислителя и водородсодержащего топлива с получением фтористого водорода HF. Фторида кальция CaF₂ и магния MgF₂ являются фторсодержащими отходами производства и направляются на полигон хранения отходов.

Перед подачей в реактор потоки углерода и кислорода планируется нагревать до 800 К, а поток плавиковой кислоты испарять и нагревать до 600 К. Для осуществления этих процессов необходимо 11,54 МДж·кг_{HF}⁻¹.

Для нагрева можно использовать тепло, выделяющееся при сжигании монооксида углерода и водорода в кислороде воздуха. Расход воздуха выбирают таким образом, чтобы обеспечить четырехкратный его избыток и исключить образование оксидов азота:



Тепловыделение в процессе (4.15) составит 39,4 МДж·кг_{HF}⁻¹, а адиабатическая температура сгорания составит 1102 К, что обеспечивает возможность нагрева входных потоков до заданной температуры.

4.4 Рекомендации по нагреву исходных компонентов продуктами сжигания смеси оксида углерода и водорода

Процесс переработки водного раствора фтористого водорода при контакте с углеродным материалом с целью повышения концентрации и получения безводного фтористого водорода заключается в восстановлении углеродом. В качестве продуктов реакции образуются фтористый водород, водород, окись углерода и двуокись углерода. Реакция восстановления воды эндотермическая, а процесс должен проходить при температуре выше 1100 К, поэтому подвод тепла в зону реакции осуществляется за счет реакции (1.2). Плавиковую кислоту в реактор удобно подавать в паровой фазе, что требует дополнительных энергозатрат.

Если считать, что в условиях избытка углерода его горение протекает с образованием в равных количествах окиси и двуокиси углерода, то процесс переработки 40%-го водного раствора фторида водорода можно описать следующим уравнением из расчёта на 1 моль фторида водорода:

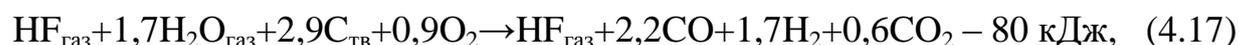


при этом термодинамическая температура составит 1200 К, если начальная температура всех исходных веществ составляет 283 К.

Для сокращения расхода углерода и кислорода часть необходимого тепла можно подвести, нагревая исходные компоненты (раствор фтористого водорода, углерод и кислород) за счет тепла, полученного при сжигании продуктов реакции (водорода и оксида углерода) с воздухом или кислородом после отделения фтористого водорода.

Нагревая раствор плавиковой кислоты до температуры 600 К, кислород до 800 К и углерод до 1000 К можно значительно, до 30 %, уменьшить расход углерода, сжигаемого для поддержания необходимой температуры, и расход кислорода.

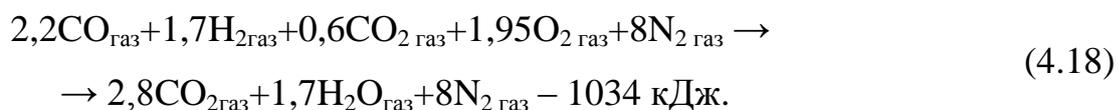
В этом случае схему процесса можно описать как



нагретые компоненты дополнительно привнесут 75 кДж, термодинамическая температура при этом составит 1130 К.

Для нагрева исходных компонентов реакции до указанной температуры, с учетом испарения плавиковой кислоты и выделения из раствора фтористого водорода, необходимо подвести 232 кДж тепла на 1 моль HF, 1,7 моль H₂O, 2,9 моль C и 0,9 моль O₂.

Сжигание продуктов реакции после отделения фтористого водорода протекает по схеме:



При охлаждении продуктов до 1200 К выделится 850 кДж, т.е. тепла достаточно для нагрева исходных компонентов до заданной температуры.

В пилотной установке по переработке водного раствора концентрацией 40% фтористого водорода производительностью 3000 тонн в год (113 г·с⁻¹ фторида водорода) можно использовать следующие устройства.

Устройство для сжигания продуктов реакции с воздухом может быть выполнено в виде охлаждаемой трубы из нержавеющей стали диаметром 150 мм и длиной 2-3 м, время пребывания продуктов в камере сгорания составит 0,5 с.

Испаритель – нагреватель плавиковой кислоты и нагреватель кислорода могут быть выполнены в виде аппаратов типа «труба в трубе», по внутренней трубе подают нагреваемый компонент, по межтрубному пространству – продукты сгорания. Нагреватель углеродного материала может быть выполнен в виде шнекового аппарата для подачи гранулированного углерода, аппарат с рубашкой, в которую подают продукты сгорания.

Расчет нагревателя углеродного материала выполнен по методике расчета теплообмена в системе газ - твердые частицы с перемешиванием слоя [74].

Полный коэффициент теплоотдачи у стенки теплообменного аппарата:

$$\alpha_w = \alpha_g + \alpha_c + \alpha_r. \quad (4.19)$$

Для сферических частиц вклад молекулярной теплопроводности газа можно рассчитать по формуле:

$$\alpha_g = 2 \cdot \lambda_g \cdot R^{-1} \cdot [(Kn + 1) \cdot \ln(1 + Kn^{-1}) - 1] \quad (4.20)$$

где λ_g – теплопроводность газа, Kn - модифицированное число Кнудсена:

$$Kn = \frac{2 \cdot \Lambda}{R} \cdot \frac{2 - \gamma}{\gamma}, \quad (4.21)$$

где Λ - средняя длина свободного пробега молекул газа, R – радиус частиц, γ – коэффициент аккомодации.

Величину Λ можно оценить по формуле Сазерленда:

$$\Lambda(P, T) = \frac{\Lambda_\infty P/P}{1 + T_v/T} \quad (4.22)$$

где $\Lambda_\infty P$ – постоянная для газа, T_v – константа Сазерленда, P - давление.

Радиационного коэффициента теплоотдачи можно записать следующим образом:

$$\alpha_r = 0,04 \cdot c_s \cdot \varepsilon \cdot \alpha \cdot \left(\frac{T_m}{100}\right)^3 \quad (4.23)$$

где $c_s = 5,76 \cdot 10^{-8}$ Вт·м⁻² – модификация постоянной Стефана – Больцмана, ε – степень черноты, T_m – средняя температура у поверхности. Для частиц с шероховатыми поверхностями $\varepsilon = 0,9$ формула дает хорошее согласование с экспериментальными данными.

Величина α_c пренебрежимо мала для частиц из материала с низкой теплопроводностью.

Выражение для среднего коэффициента теплоотдачи можно записать следующим образом:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} \alpha_{0V}(t) dt \quad (4.24)$$

Местный коэффициент теплоотдачи от стенки к слою $\alpha_{0V}(t)$ можно получить из уравнений (4.25) и (4.26):

$$\frac{1}{\alpha_{0V}} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{1}{\alpha_i} \quad (4.25)$$

где внешнее и внутреннее термические сопротивления объединены, α_i - внутренний коэффициент теплоотдачи, который можно рассчитать с помощью теории теплопроводности Фурье. При постоянной температуре стенки мгновенный коэффициент теплоотдачи описывается следующим образом:

$$\alpha_i = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{(\lambda\rho c)_{ap}}{t}} \cdot \frac{\lambda_{ap}}{s} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{Fo}} \quad (4.26)$$

где λ_{ap} - стационарный истинный коэффициент теплопроводности слоя.

Интегрирование уравнения (4.26) приводит к выражению:

$$\frac{\bar{\alpha}}{\alpha_w} = \frac{2}{\sqrt{\pi}Bi\sqrt{Fo_s}} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}Bi\sqrt{Fo_s}} \ln(1 + Bi\sqrt{Fo_s}) \right] \quad (4.27)$$

где число Био:

$$Bi = \alpha_w \cdot s / \lambda_{ap} \quad (4.28)$$

число Фурье:

$$Fo = K_{ap} \cdot t_s / s^2 \quad (4.29)$$

λ_{ap} - стационарный истинный коэффициент теплопроводности слоя, K_{ap} - истинная температуропроводность пористой набивки, s - высота слоя, t_s - время, в течение которого частицы соприкасаются со стенкой.

При перемешивании слоя частиц средний коэффициент теплоотдачи от стенки к потоку частиц $\bar{\alpha}$ определяется из выражения (4.27). В случае перемешивания порошка среднее время контакта частиц со стенкой:

$$t_s = (f \cdot n)^{-1}, \quad (4.30)$$

где f - частота перемешивания, n - число перемешивающих устройств вблизи поверхности.

При отсутствии проскальзывания частицы у стенки скорость частицы равна скорости барабана. В этом случае время контакта частиц:

$$t_s = \varphi / (2 \cdot \pi \cdot f) \quad (4.31)$$

где φ – угол заполнения, f – частота вращения барабана. Расчетные значения $\bar{\alpha}$ примерно в 2 раза превышают значения, полученные экспериментально, таким образом, в правую часть выражения (4.27) для расчета коэффициента теплоотдачи необходимо ввести коэффициент 0,5.

Удельный тепловой поток от стенки к движущемуся слою частиц:

$$q = \bar{\alpha} \cdot (T_w - \bar{T}), \quad (4.32)$$

где \bar{T} и T_w – средняя температура слоя частиц и температура стенки соответственно.

Для нагрева потока частиц до заданной температуры количество тепла, которое надо подвести в теплообменном аппарате, составляет:

$$Q = \dot{m} \cdot C_{ps} \cdot (T_k - T_n) \quad (4.33)$$

где \dot{m} – массовый расход частиц, C_{ps} – удельная изобарная теплоемкость материала частиц, T_n и T_k – начальная и конечная температура частиц.

Для выбора геометрических размеров теплообменного аппарата надо рассчитать поверхность аппарата, необходимую для нагрева частиц до заданной температуры. В случае нагрева движущегося слоя частиц теплоносителем, текущим с внешней стороны (в рубашке) теплообменного аппарата по кольцевому пространству, поверхность теплообмена F можно вычислить из выражения для теплового потока от теплоносителя к слою частиц:

$$Q = k \cdot F \cdot \Delta T \quad (4.34)$$

где k – коэффициент теплопередачи от теплоносителя к потоку частиц,

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\bar{\alpha}} + \frac{1}{\alpha_T} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}}} \quad (4.35)$$

ΔT – средняя разность температур между теплоносителем и потоком частиц

$$\Delta T = \frac{\Delta T_б + \Delta T_м}{\ln \frac{\Delta T_б}{\Delta T_м}} \quad (4.36)$$

$\Delta T_б$ и $\Delta T_м$ большая и меньшая разность температур на концах теплообменника, α_m – коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке, $\delta_{ст}$ – толщина стенки теплообменного аппарата, $\lambda_{ст}$ – теплопроводность материала стенки.

В соответствии с [75] число Нуссельта Nu_0 при развитом турбулентном течении в прямых трубах и каналах ($Re > 10000$) определяется по формуле:

$$Nu_0 = 0,023 \cdot Re_0^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \quad (4.37)$$

В переходной области ($2300 < Re < 10000$) число Нуссельта определяется по формуле:

$$Nu = 0,008 \cdot Re^{0,9} \cdot Pr^{0,43} \quad (4.38)$$

Коэффициент теплоотдачи α_0 :

$$\alpha_0 = \frac{Nu_0 \cdot \lambda}{d_3} \quad (4.39)$$

$d_3 = D_{mp}$ – эквивалентный диаметр, для трубы равен диаметру трубы.

В случае течения жидкости в кольцевом канале формула для расчета коэффициента теплоотдачи имеет следующий вид:

$$\alpha_{кп} = \alpha_0 \left[1 - \frac{0,45}{2,4 + Pr} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{0,6} \right], \quad (4.40)$$

где D_1 и D_2 – внутренний и наружный диаметр кольцевого пространства, соответственно.

Число Нуссельта для кольцевого пространства рассчитывают по следующей формуле:

$$Nu = f_2 + \beta_2 \cdot Re^{0,87} \cdot Pr^n. \quad (4.41)$$

Число Рейнольдса:

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot d_3}{\eta} \quad (4.42)$$

где ρ , V , η – плотность, скорость течения, динамическая вязкость теплоносителя, $d_3 = D_2 - D_1$ – эквивалентный диаметр для кольцевого пространства.

Число Прандтля:

$$Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda}; \quad (4.43)$$

где c_p и λ удельная изобарная теплоемкость и теплопроводность теплоносителя соответственно.

Безразмерные коэффициенты, входящие в формулу (4.41) определяются как:

$$f_2 = \left(6,4 - \frac{3}{\lg Re}\right) \left[1 - 0,2 \exp\left(-4,5 \frac{D_1}{D_2}\right)\right], \quad (4.43)$$

$$\beta_2 = 8 \cdot 10^{-3} \left[1 + 0,2 \exp\left(-4 \frac{D_1}{D_2}\right)\right], \quad (4.44)$$

$$n = 0,4 + \frac{0,45}{1 + 2Pr}. \quad (4.45)$$

Отсюда можно рассчитать коэффициент теплоотдачи от потока частиц и теплоносителя к стенке, коэффициент теплопередачи и поверхность теплообмена. По формулам (4.33) – (4.45) после замены параметров, относящихся к углеродному материалу, на параметры других нагреваемых веществ можно рассчитать остальные теплообменные аппараты. Точный расчет коэффициента теплоотдачи при кипении плавиковой кислоты весьма затруднителен. Однако известно, что обычно коэффициент теплоотдачи при кипении составляет величину более $1000-2000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, что на полтора порядка больше коэффициента теплоотдачи при течении газа. Тогда коэффициент теплопередачи от теплоносителя (газа) к кипящей плавиковой кислоте можно принять равным 0,9 коэффициента теплоотдачи при течении газа.

По результатам расчета выбраны следующие размеры теплообменных аппаратов:

- диаметр шнекового аппарата 60 – 75 мм, диаметр рубашки 210 мм, длина 2,2 м;
- размеры испарителя – нагревателя раствора фтористого водорода в воде: диаметр наружной трубы 210 мм, диаметр внутренней трубы 60 мм, длина 10 м;

- размеры нагревателя кислорода: диаметр наружной трубы 180 мм, диаметр внутренней трубы 30 мм, длина 3 м.

Продукты сгорания из устройства для сжигания подают в испаритель – нагреватель плавиковой кислоты, а затем, последовательно, в нагреватели кислорода и углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов C-H-O-F при избытке углерода, в случае если число атомов фтора не превышает число атомов водорода в диапазоне температуры от 600 К до 2500 К единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода. Фториды и оксифториды углерода, в том числе CF_4 и COF_2 , отсутствуют.

2. Экспериментами на пилотной установке показано, что фториды и оксифториды углерода отсутствуют в продуктах взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде при $T \sim 1500$ К с точностью до 10^{-2} %. Фторид водорода в этих условиях остаётся термически и химически стабильным.

3. Конверсия воды при подаче испарённой плавиковой кислоты в зону горения углерода в кислороде достигала 95 %. Характерное время конверсии воды на 90 % составило от 1 с до 3 с в зависимости от концентрации кислоты. Времена конверсии удовлетворительно согласуются с литературными данными по реакции получения водяного газа. Фтористый водород не оказывает существенного каталитического или ингибирующего влияния на скорость реакции водяного пара с углеродом при температуре порядка 1500 К.

4. Результаты расчёта состава термодинамически равновесной смеси согласуются с результатами экспериментов.

5. Разработана принципиальная технологическая схема опытно-промышленного производства БФВ из 40 %-й плавиковой кислоты мощностью 3000 тонн в год по БФВ.

6. Метод высокотемпературного взаимодействия водяного пара с углеродом может стать основой промышленной технологии концентрирования плавиковой кислоты, в том числе азеотропной.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БФВ – безводный фторид водорода;

РПВГ – реакция получения водяного газа;

ГФУ – гексафторид урана;

ОГФУ – обедненный гексафторид урана;

СПР – собственная программная разработка;

УМ – углеродный материал.

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$;

P – давление, мм. рт. ст. или Па;

$P_{крит}$ – критическое давление, Па;

P_{HF} – давление паров фтористого водорода, Па;

t, T – температура, К или $^{\circ}\text{C}$;

$T_{крит}$ – критическая температура, К;

$T_{кип}$ – температура кипения, К;

$T_{пл}$ – температура плавления, К;

$T_{э}$ – температура эксперимента, К;

$T_{возг}$ – температура возгонки, К;

ΔH_{298} – стандартная энтальпия образования, $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ или $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

ΔS_{298} – стандартная энтропия образования, $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ или $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

C_p – теплоёмкость при постоянном давлении, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

L – теплота испарения, $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ или $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

k – теплота плавления, $\text{ккал}\cdot\text{г}^{-1}$ или $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$;

$E_{дисс}$ – энергия диссоциации, $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ или $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$;;

l_{HF} – длина химической связи, Å ;

M – молярная масса, Да;

χ – мольная доля;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт·м⁻¹·К⁻¹;

μ – дипольный электрический момент, Кл·м;

$C(\text{HF})$ – концентрация фторида водорода, %;

$C(\text{H}_2\text{O})$ – концентрация воды, %;

P_{HF} – давление паров фторида водорода, Па;

ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, Дж·моль⁻¹;

τ – время, с или мин;

K_p – константа равновесия химической реакции;

α – степень диссоциации, %;

N – число молей;

$V_{\text{М.П.}}$ – объем межзерновых пустот, %;

$V_{\text{ВТЗ}}$ – объем высокотемпературной области, см³;

$V_{\text{КЗ}}$ – объем кислородной зоны, см³;

W – объемный или массовый расход;

K_{gas} – конверсия водяного пара по газообразным продуктам реакции, %;

K_{flu} – конверсия водяного пара по жидкой фазе, %

K_{HF} – расходный коэффициент по фтористому водороду, кг·т⁻¹;

η – динамическая вязкость, Па·с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев, В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В.А. Зайцев, А.А. Новиков, В.И. Родин // М.: Химия, 1982. – 248 с.
2. Маслов, А.А. Химическая технология фторида водорода: учебное пособие / А.А. Маслов, Н.С. Тураев, Р.В. Оствальд // Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 109 с.
3. Максимов, Б.Н. Промышленные фторорганические продукты / Б.Н. Максимов, В. Г. Барабанов, И. Л. Серушкин // Л: Химия, 1990. – 463 с.
4. Borgard, J.M. Recycling hydrofluoric acid in the nuclear industry: The Over Azeotropic Flash process (OVAF) / J.M. Borgard, F. Herbelet, B. Gwinner // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – Vol. 185. – P. 17–23.
5. Morel, B. Uranium and fluorine cycles in the nuclear industry / B. Morel, B. Duperret // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – Vol. 130, – P. 7–10.
6. Пашкевич, Д.С. Методы получения промышленных соединений фтора с применением обеднённого гексафторида урана./ Д.С. Пашкевич // Материалы V Международной школы-конференции по химической технологии, г. Волгоград, 16-20 мая 2016 г. – Волгоград: Изд-во Волгоградского государственного технического университета, – 2016. – С. 433-435.
7. Пашкевич, Д.С. Регенерация фтора в виде фторида водорода из летучих фторсодержащих отходов в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя / Д.С. Пашкевич // Химическая физика, – 2019. – Т. 38. – №11. – С. 23-33.
8. Eicher J., Paten US-5300709-A, C07C 17/08. Process for working up a hydrogen fluoride phase from a fluorination reaction mixture / J. Eicher, W. Rudolph, B. Schulte – 5.300.709, Date of publication: 05.04.1994.
9. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В.М. Потехин, В.В. Потехин // – Санкт-Петербург: Химиздат, 2007. – 944 с.

10. Троян Н. В., Рябин В. А., Тимошенко А.И., Шубин А.С., Коробицын А.С., Павлович И.В. Кинетика образования бифторида натрия // Цветные металлы, – 1985. – № 8. – С. 71–73;
11. Галкин Н.П., Шубин В.А., Крылов А.С. Термодинамический анализ реакций взаимодействия паров плавиковой кислоты с углеродом // Химическая промышленность, – 1962. – № 10, – С.50–53;
12. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.// Справ. изд. В 4-х т. / Под. ред. В.П. Глушко – М.: Наука.
13. Трусков, Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Б. Г. Трусков // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия «Приборостроение». Спец. выпуск 2: «Программная инженерия», – 2012. – № 2, – С. 240–249.
14. Альтшулер, В.С. Термодинамика процессов получения газов заданного состава из горючих ископаемых / В.С. Альтшулер, Г.В. Клириков, В.А. Медведев и др. // – М: Наука, 1969. – 101 с.
15. Дольх, П. Водяной газ. Химия водяного газа и техника его получения./П. Дольх // Перевод с нем. Н.И. Ювенальева, под ред. А.Б. Чернышева, – М: Изд. хим. лит. ГОНТИ НКТИ, 1938. –240 с.
16. Тураев, Н.С. Химия и технология урана /Н.С. Тураев, И.И. Жерин // Учебное пособие для вузов. – М: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
17. Шаталов, В.В. «ОГФУ: Хранение и переработка», Российское атомное сообщество [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/technology/11609> (дата обращения: 20.12.2020);
18. «ОГФУ. Хранение, обогащение, переработка». Общественный совет Росатома [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.aecc.ru/attachments/article/69/0.ogfu.pdf> (дата обращения: 20.12.2020);
19. Патент РФ на изобретение 2162058, опубликовано 20.01.2001 Бюл. №2. Способ и установка для непосредственного превращения гексафторида урана в оксид урана. Фэгер Андре.

20. Производство фтористоводородных продуктов. Сайт АО «ПО «ЭХЗ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ecp.ru/activity/nuclear/ogfu> (дата обращения: 20.12.2020);
21. Патент РФ на изобретение 2447013, опубликовано 10.04.2012 Бюл. №10. Способ получения безводного фтороводорода и плавиковой кислоты. А.В. Волоснёв, О.Б. Громов, М.В. Медведев и др.
22. Simons, J.H. The Viscosity of hydrogen fluoride / J.H. Simons, R.D. Dresdner // *Journal of the American Chemical Society*. – 1944. – Vol. 66, – №7. – P. 1070–1072.
23. Hannay, N.B. The Dipole Moment of Hydrogen Fluoride and the Ionic Character of Bonds / N.B. Hannay, C.P. Smyth // *Journal of the American Chemical Society*. – 1945. – Vol. 68, – №2. – P. 171–173.
24. Верятин, У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др.// Справочник под общ. ред. д-ра техн. наук А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
25. Cole, L.G. Thermodynamic properties of the fluorine atom and molecule and of hydrogen fluoride to 5000°K / L.G. Cole, M. Farber and G.W. Elverum Jr. // *The Journal of Chemical Physics*, – 1952. – Vol. 20, –№4. – P. 586-590.
26. Hu, J.H. The heat capacity, heat of fusion and heat of vaporization of hydrogen fluoride / J.H. Hu, D. White, and H. L. Johnston // *Journal of the American Chemical Society*. – 1953. – Vol. 75, – №5. – P. 1232–1236.
27. ГОСТ 14022-88. Водород фтористый безводный. Технические условия. – Введ. 1990-01-01. – М: Издательство стандартов, 1989. – 23 с.
28. Simons, J.H. The density and surface tension of liquid hydrogen fluoride / J.H. Simons and J.W. Bouknight// *Journal of the American Chemical Society*, – 1932. – Vol. 54, – №1. – P. 129–135.
29. Баудлер, М. Руководство по неорганическому синтезу / М. Баудлер, Г. Брауэр, Ф. Губер и др.// под ред. Г Брауэра, –М: Мир. 1985 – 320 с.
30. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс// –М.: Госхимиздат, 1956. – 720 с.;

31. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». – Введ. 1977-01-01 – М.: Издательство стандартов, 2007. – 7 с.
32. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) ч.1. / М.Е. Позин // – Л.: Химия, 1974 – 768 с.
33. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году./Под ред. Киселева Е.А. – М: ФГБУ «ВИМС», 2019. – 424 с.
34. Туманов В.В., Островский С.В., Старостин А.Г. Сырьевая база фтора в России и других странах // – Пермь: Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология, – 2015. – № 4. – С. 124–136.
35. Fluorspar: The Sweet Spot for Quebec’s Steel and Aluminium Industries. Make Acid Grade Again. 26 November 2019 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.rockstone-research.com/index.php/en/research-reports/5558-Fluorspar-The-Sweet-Spot-for-Quebecs-Steel-and-Aluminium-Industries> (дата обращения: 20.12.2020).
36. Industrial Minerals. Fluorspar (Calcium Fluoride) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.surginc.com/industrialminerals.php> (дата обращения: 23.12.2019).
37. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах./Под ред. Киселева Е.А. – М: ФГБУ «ВИМС», – 2018. – 370 с.
38. Туманов В.В., Островский С.В., Старостин А.Г. Проблема переработки кремнефтористоводородной кислоты на базовые фторсодержащие продукты // – Пермь: Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология, – 2017. – № 1. – С. 138–148.

39. Канторович, Б.В. Введение в теорию горения и газификации твердого топлива / Б.В. Канторович // М. Металлургиздат, 1960 – 360 с.
40. Патент РФ на изобретение 2163221, опубликовано 20.02.2001 Бюл. №5. Способ получения фторуглеродов. Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, Ю.И. Алексеев и др.
41. Пашкевич, Д.С. Высокоэкзотермический синтез термолабильных соединений в нестационарном тепловом режиме в реакционной системе газ-твердое тело. / Д.С. Пашкевич, Ю.И. Алексеев, Д.А. Мухортов и др. // Журнал прикладной химии, – 1999. – Т.72. – №12, – С. 2007-2011.
42. Пашкевич, Д.С. Синтез тетрафторметана фторированием графита элементарным фтором / Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, В.Б. Петров и др. // Журнал прикладной химии, – 2004. – Т.77. – №1, – С. 96-101.
43. Пашкевич, Д.С. Синтез перфторалканов при высокотемпературном взаимодействии графита со фтором в псевдооживленном слое / Д.С. Пашкевич, Г.Г. Шелопин, Д.А. Мухортов и др. // Журнал прикладной химии, – 2004. – Т.77. – №11, – С. 1865-1871.
44. Пашкевич, Д.С. Синтез перфторалканов фторированием графита элементарным фтором в вертикальном восходящем газопылевом потоке / Д.С. Пашкевич, Г.Г. Шелопин, В.Б. Петров // Журнал прикладной химии, – 2006. – Т.79. – №6, – С. 950-953.
45. Пашкевич, Д.С. Синтез перфторалканов фторированием графита элементарным фтором в реакторе с падающим слоем графита / Д.С. Пашкевич, Г.Г. Шелопин, В.Б. Петров // Журнал прикладной химии, – 2006. – Т.79. – №12, – С. 1040-1042.
46. Кириллин, В. А. Техническая термодинамика : учебник / В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин // — М: МЭИ, 2016. — 496 с.
47. Kapustin, V.V. Stability of hydrogen fluoride under water-gas-reaction conditions / V.V. Kapustin, D.S. Pashkevich, V.A. Talalov, D.A. Mukhortov, Yu.I. Alekseev, V.B. Petrov, P.S. Kambur, M.P. Kambur, O.N. Voznyuk // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2019. – Vol. 92 – № 4. – p. 889–898.

48. Капустин, В.В. Термодинамика равновесия веществ в системе элементов С-О-Н-F / В.В. Капустин, Д.С. Пашкевич, В.А. Талалов // В сборнике: Неделя науки СПбПУ Материалы научного форума с международным участием. Институт прикладной математики и механики. – 2016. – С. 152-154.
49. Капустин, В.В. Термодинамический анализ стабильности фторида водорода в условиях проведения реакции получения водяного газа / В.В. Капустин, Д.С. Пашкевич, В.А. Талалов // В сборнике: Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах СПб НЦ РАН; Под общ.ред. Ю. В. Петрова. – 2018. – С.81-88.
50. Херд, Ч.Д. Пиролиз соединений углерода / Ч.Д. Херд// пер. под ред. проф. А. Ф. Добрянского Л., М.: ГОНТИ ТКТП СССР, 1938. – 776 с;
51. Баддур, Р.Ф. Использование плазмы в химических процессах / Р.Ф. Баддур, Р.С. Тимминс // Пер. с англ. под ред. Л.С. Полака. – М.: Мир, 1970. – 256 с.
52. Барабанов, В.Г. Пиролитические методы получения фторсодержащих олефинов / В.Г. Барабанов, С.И. Озол // – Санкт-Петербург: Теза, 2000. – 204 с.;
53. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фиалков// – М.: Аспект-пресс, 1997. – 717 с.
54. Опаловский, А.А. Гидрофториды / А.А. Опаловский, Т.Д.Федотова // – Новосибирск: «Наука»,1973. – 148 с.
55. Павлова, С.А., Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С.А. Павлова, И.В. Журавлёва, Ю.И. Толчинский// – М.: Химия, 1983. – 120 с;
56. Мухина, Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш // – М.: Химия, 1987. – 240 с;
57. Васильев, А.П., Основы теории и расчёта жидкостных ракетных двигателей / А.П. Васильев, В.М. Кудрявцев, В.А. Кузнецов и др.// под ред. В. М. Кудрявцева. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1993. – 383 с.

58. Белов, Г.В. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем / Г.В. Белов // Математическое моделирование – Т. 17 – № 2 – 2005. – С. 81–91.;
59. Колесников А.С., Сергеева И.В., Ботабаев Н.Е., Альжанова А.Ж., Аширбаев Х.А. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе окисленная марганцевая руда – углерод. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60. – № 9. – с. 759-765.
60. Пупышев, А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках / А.А. Пупышев // Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. –85 с.
61. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд // – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
62. Пашкевич, Д.С. Роль фтороводорода и дифторида кобальта в процессах фторирования углеводородов трифторидом кобальта / Д.С. Пашкевич, Р.А. Костяев // Журнал прикладной химии, – 1994. – Т.67. – №12, – С. 2012-2017.
63. Пархоменко, В.Е. Технология переработки нефти и газа / В.Е. Пархоменко// М.: Гостоптехиздат, 1959. – 452 с.
64. Сулимов, А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья/ А. Д. Сулимов// – М: Химия, 1975. – 303 с.;
65. Невилль, А.М. Свойства бетона / А.М. Невилль // пер. с англ. канд. техн. наук В. Д. Парфенова и Т. Ю. Якуб. – М.: Издательство литературы по строительству, 1972, с.84–88.
66. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев// – М: Металлургия, 1989. – 382 с.
67. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик // – М.: Наука, 1972. –721 с.
68. Киселева, Е. К. Анализ фторсодержащих соединений /Е. К. Киселева// – М: Химия, 1966 – 219 с;
69. Капустин, В.В. Конверсия водяного пара при взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом / В.В. Капустин, Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов

и др.// Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2019. – Т. 12., – №1. – С. 105–116.

70. Капустин, В.В. Экспериментальное исследование получения фторида водорода из его водных растворов высокотемпературным восстановлением воды углеродом / В.В. Капустин, Д.С. Пашкевич, Ю.И. Алексеев, В.Б. Петров, Д.А.Мухортов, П.С.Камбур, М.П.Камбур // В сборнике: Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах СПб НЦ РАН; Под общ.ред. Ю. В. Петрова. - 2018. – С.89-95.

71. Печуро, Н. С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа /, Н.С. Печуро, В. Д. Капкин, О. Ю.Песин // – М.: Химия, 1986 – 352 с.

72. Померанцев, В.В. Основы практической теории горения / В. В. Померанцев, К. М. Арефьев, Д. Б. Ахмедов и др.// Учебное пособие для вузов. Под ред. В. В. Померанцева . 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1986 – 312 с;

73. Миснар, А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций /А. Миснар// пер. с фр. М. Г. Беды. – М.: Мир, 1968 – 464 с.

74. Сполдинг, Д. Б. Справочник по теплообменникам / Д. Б. Сполдинг// пер. с англ. под ред. Б. С. Петухова, В. К. Шикова. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 559 с.

75. Кутателадзе, С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: Справочное пособие. / С.С. Кутателадзе // – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 367 с.